
Ultraschnelle strukturelle
Nichtgleichgewichtsdynamik
des optisch angeregten
 $\text{Si}(111)(8\times 2)\rightarrow(4\times 1)$ -In Phasenübergangs

Von der
Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Tim Frigge
geboren am 13.02.1985
in Datteln

Gutachter: Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen
Prof. Dr. Martin Aeschlimann
PD Dr. Klaus Sokolowski-Tinten

Mitglied der Prüfungskommission: Prof. Dr. Uwe Bovensiepen
Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Jürgen König

Tag der Einreichung: 18. April 2016
Tag der Verteidigung: 06. Juli 2016

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht und diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt habe.

Duisburg, den 18. April 2016

Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der initialen strukturellen Dynamik des photoinduzierten Schmelzens der Ladungsdichtewelle in Indiumatomdrähten auf einer Silizium(111)-Oberfläche. Diese bilden sich nach Adsorption von weniger als einer Monolage Indium auf einer reinen Si(111)-Oberfläche bei erhöhten Temperaturen und anschließendem Kühlen unterhalb einer kritischen Temperatur von 130 K aus. Die strukturelle Dynamik wird dabei mithilfe zeitaufgelöster, oberflächensensitiver Elektronenbeugung in RHEED-Geometrie bestimmt. Hierbei wird die Oberfläche zunächst mit einem 120 fs kurzen Infrarot-Laserpuls angeregt. In variablen Zeitabständen zur optischen Anregung wird dann an der Oberfläche ein kurzer Elektronenpuls in streifenden Einfall gebeugt (Anrege-Abfrage-Prinzip). Das daraus resultierende Beugungsbild erlaubt Rückschlüsse über die Struktur der Oberfläche für die einzelnen Zeitpunkte relativ zur Anregung. Um die zu erwartenden Änderungen im sub-Pikosekunden Bereich beobachten zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit der experimentelle Aufbau für beste Zeitauflösungen hin optimiert. Der entscheidende Faktor hierbei besteht in der Schrägstellung der anregenden Laserpulsfronten um mehr als 70° bei einer Elektronenergie von 30 keV. Hierdurch wird sichergestellt, daß die Zeitdifferenz zwischen Anregung und Abfrage über die gesamte abgefragte Probenoberfläche konstant ist. Durch Optimierung der optischen Schrägstellung und die gleichzeitige Reduktion der Elektronenanzahl in einem Abfragepuls konnte in dieser Arbeit das theoretisch zu erwartende zeitliche Auflösungsvermögen von 330 fs für den gesamten experimentellen Aufbau erreicht werden.

Die signifikante Verbesserung der Zeitauflösung ermöglichte dann die Untersuchung der ultraschnellen Nichtgleichgewichtsdynamik der optisch angeregten Ladungsdichtewelle in den (quasi-)eindimensionalen Indiumatomdrähten. Dabei zeigte sich, daß die Geschwindigkeit des optisch induzierten Schmelzens von der Fluenz des anregenden Lasers abhängt und zu hohen Fluenzen hin ein sättigendes Verhalten mit einer Zeitkonstante von etwa 350 fs aufweist. Mit abnehmender Fluenz erhöht sich diese Zeitkonstante exponentiell auf etwa 1.9 ps bei 0.9 mJ/cm^2 . Ferner wird gezeigt, daß unterhalb dieser Anregungsschwelle die Ladungsdichtewelle nicht geschmolzen, sondern lediglich angeregt wird. Im Bereich zwischen 0.9 mJ/cm^2 und 2 mJ/cm^2 wird die Ladungsdichtewelle hingegen partiell über die Oberfläche geschmolzen. Die daraus resultierende strukturelle Transformation der Oberflächeneinheit zelle von $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ erfolgt dabei nicht-thermisch, da zum einen die Temperaturerhöhung durch die Anregung nicht ausreicht und zweitens die Zeitkonstante für das Aufheizen der Indiummonolage mit 2.2 ps um das Sechsfache höher ist, als die der beobachteten Phasenumwandlung für die höchste Laserfluenz.

Abstract

This thesis deals with the initial structural dynamics of the photoinduced melting of a charge density wave in atomic chains of Indium on a Silicon(111) surface. These chains were prepared by adsorbing less than one monolayer of Indium on a clean Si(111) surface at elevated temperatures and subsequent cooling below a critical temperature of 130 K. The structural dynamics were monitored with time-resolved surface sensitive electron diffraction in a RHEED-geometry. The experimental setup is a classical pump-probe scheme, where the surface is excited with infrared laser pulses at a temporal width of 120 fs and probed with ultrashort electron pulses under grazing incidence at variable time delays before, during and after optical excitation. Consequently, the corresponding diffraction patterns are subject to the atomic arrangement of the surface and therefore allow to monitor ultrafast structural changes in the time domain. However, because such photoinduced processes typically happen in the sub-picosecond region the overall temporal resolution of the experimental setup had to be improved prior to the measurements. For this purpose it is necessary to compensate the velocity mismatch of 30 keV electrons and light across the entire sample surface by tilting the pump pulse front by more than 70° . This ensures a constant time delay between excitation and probing. By adjusting the existing optical setup of the pulse front tilter and simultaneously reducing the number of electrons in the probe pulses the overall temporal resolution was finally improved to 330 fs, which is the maximum value for this setup.

The significant enhancement of the temporal resolution allowed the study of the ultrafast non-equilibrium dynamics of the photoexcited charge density wave in the (quasi)-onedimensional Indiumchains. It was found that the speed of the optical induced melting crucially depends on the applied fluence of the pump laser and saturates at a time-constant of about 350 fs at high fluences. With decreasing fluences the time constant increases exponentially to 1.9 ps at 0.9 mJ/cm^2 . However, below this threshold the charge density wave does not melt but is merely excited. In the mid-fluence region from 0.9 mJ/cm^2 to 2.0 mJ/cm^2 the charge density wave melts partially across the surface. Hereby, the driving force for the resulting structural transformation of the surface unit cell from an $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ reconstruction is purely non-thermal. This is due to two basic findings: first, the transient temperature increase of the Indium monolayer is not sufficient to overcome the phase transition temperature of 130 K and second, the time constant for thermal heating is 2.2 ps, making this process up to six times slower than the observed structural transformation for the highest fluences.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Strukturanalyse von Oberflächen	5
2.1. Elektronenbeugung	7
2.1.1. Oberflächensensitive Beugungsgeometrie, RHEED	8
2.2. Kinematische Beugungstheorie an Oberflächen	11
2.2.1. Gitterfaktor $G(\Delta\mathbf{k})$	12
2.2.2. Debye-Waller Faktor $I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k})$	14
2.2.3. Strukturfaktor $F(\Delta\mathbf{k})$	19
2.2.4. Dynamische Beugungseffekte in RHEED Geometrie	21
2.3. Zeitaufgelöste Elektronenbeugung	26
2.3.1. Der experimentelle Aufbau	27
2.3.2. Die Zeitauflösung	30
3. Grundlagen zu Phasenübergängen	45
3.1. Formale Klassifikation	45
3.1.1. Die Ehrenfest-Klassifikation	46
3.1.2. Landaus Beschreibung von Phasenübergängen	48
3.2. Korrelierte Materialien, Charge-Density-Waves	53
3.2.1. Die <i>Lindhard-Funktion</i>	55
3.2.2. Temperaturabhängigkeit der elektronischen Instabilität	58
3.2.3. Die Kohn-Anomalie	59
4. Das System In/Si(111): Strukturelle Eigenschaften und Klassifikation	61
4.1. Die Si(111) Ausgangsfläche	61
4.2. Indium induzierte Rekonstruktionen auf Si(111)	62
4.2.1. Die Si(111)(4×1)-In Phase	63
4.2.2. Die Si(111)(8×2)-In Phase	65
4.3. Der Si(111)(8×2) \leftrightarrow (4×1)-In Phasenübergang im (quasi-)thermischen Gleichgewicht	66
4.3.1. Vibronische Eigenschaften	66
4.3.2. Treibende Kraft	73

5. Optische Anregung der metallischen Phase	79
5.1. Relaxationsprozesse optisch angeregter Metalle	80
5.2. Fluenzabhängigkeit der Anregung	82
5.2.1. Transiente Dynamik der (4×1) -Phase	84
5.3. Diskussion der Messergebnisse	88
6. Initiale Dynamik des optisch getriebenen Phasenübergangs	95
6.1. Dynamik bei hohen Anregungsdichten	97
6.2. Fluenzabhängigkeit der Anregung	102
6.2.1. Zeitkonstante τ_{exc}	102
6.2.2. Transiente Temperaturerhöhung	105
6.3. Diskussion und Interpretation	110
6.3.1. Konstitutiver Anregungsmechanismus	111
6.3.2. A. Mechanismus bei hohen Fluenzen	119
6.3.3. B. Der Übergangsbereich	123
6.3.4. C. Dynamik bei niedrigen Fluenzen	131
7. Zusammenfassung und abschließende Bemerkung	137
Anhang A: Die gepulste fs-Elektronenkanone	147
A.1. Strahlprofil und Fokuseigenschaften	148
A.2. Transferweite	155
A.3. Ablenkeinheit	157
Anhang B: Das Lasersystem	159
B.1. Prinzip	159
B.2. Charakterisierung	161
B.3. Pumpstrahl und Fluenz	164
Anhang C: Materialparameter und Probenpräparation	167
C.1. Silizium	167
C.2. Indium	168
C.3. Probenpräparation	168
Publikationsliste	171
Eigene Tagungsbeiträge	173
Literaturverzeichnis	175

1. Einleitung

Bereits Anfang des 4. Jahrhunderts vor Christus postulierte der griechische Naturphilosoph Demokrit von Abdera, dass Materie aus kleinsten, unteilbaren Bausteinen aufgebaut sei, die er als Atome (gr. *ατομος*, unteilbar) bezeichnete. Erst zwei Jahrtausende später wurde diese Vorstellung vom atomistischen Aufbau der Materie durch den englischen Chemiker John Dalton wieder aufgegriffen und konnte seither über grundlegende Arbeiten von J.J. Thompson, E. Rutherford, N. Bohr, A. Sommerfeld u.v.a.m. sukzessive erweitert werden. Nach dem Standardmodell der Teilchenphysik weiß man heute, dass die mit unseren Sinnen wahrnehmbare Materie lediglich aus drei elementaren Teilchenarten, den Elektronen, sowie up- und down-Quarks, aufgebaut ist. Über die elektromagnetische Wechselwirkung und die Austauschwechselwirkung lässt sich so der Zusammenschluss von Atomen zu einem festen Aggregatzustand über attraktive Bindungskräfte zwischen selbigen beschreiben. Die Anordnung der Atome erfolgt dabei häufig in einer kristallinen, d.h. periodischen, translationsinvarianten Struktur. Als Folge der hohen Anzahl an Atomen in einem Kristall¹ ergeben sich dabei materialspezifische physikalische Eigenschaften, wie etwa die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmekapazität oder die Kompressibilität, deren exakte theoretische Behandlung nur im Rahmen der Quantentheorie erfolgen kann. Insbesondere die hohe Teilchenanzahl, aber auch mannigfaltige Wechselwirkungsprozesse untereinander, erschweren diese jedoch, sodass viele physikalische Phänomene erst im Kontext bestimmter Modelle und deren inhärente Näherungen quantitativ beschrieben werden können. Ziel dieser Modelle ist es, die Realität auf ein repräsentatives Abbild zu vereinfachen, indem im Prozess der physikalischen Modellierung ausschließlich ein bestimmter, minimal relevanter Satz an Freiheitsgraden betrachtet wird. Als klassisches Beispiel kann hierbei die Ableitung des Ohmschen Gesetzes im einfachsten *Modell des freien Elektronengases* genannt werden, bei dem sowohl die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, als auch mit den Kernen vernachlässigt wird. Obgleich diese Annahmen fundamental gegen das Coulombsche Gesetz verstoßen, begründet es für Materialien mit delokalisierten Elektronen sehr anschaulich einige physikalische Gesetze. Wird hingegen das periodische Potential der positiven Atomrümpfe berücksichtigt, die Dynamik der Kristallelektronen indes weiterhin als Einteilchenproblem behandelt, so lässt sich im Rahmen der sog. *Näherung fast freier Elektronen* die Dispersionsrelation für Elektronen und damit die Unterscheidung zwischen Metallen,

¹typischerweise etwa 10^{23} pro cm^3

1. Einleitung

Halbleitern und Isolatoren qualitativ herleiten. Die theoretische Beschreibung vieler weiterer klassischer Festkörpereigenschaften wie etwa die Dynamik von Elektronen unter dem Einfluß externer Kräfte setzt sich in ähnlicher Weise fort, jedoch geschieht auch dies vornehmlich unter der Prämisse (nahezu) freier Elektronen. Indes wurden gerade in neuerer Zeit in einer Reihe von Materialien faszinierende physikalische Phänomene entdeckt, deren Ursprung sich nur im Rahmen von dominanten Korrelationseffekten unterschiedlichster Freiheitsgrade zurückführen lässt. Besagte Materialien werden dabei üblicherweise unter der Bezeichnung (*stark*) *korrelierter Materialien* geführt. In diesem Kontext sei als prominenter Vertreter z.B. die (Hochtemperatur-)Supraleitung erwähnt, bei der Korrelationen im Elektronensystem als Folge der Coulomb-Wechselwirkung und Elektron-Phonon-Kopplung eine entscheidende Rolle spielen und deren Beschreibung und Erklärung auch heute noch Gegenstand intensiver weltweiter Forschung ist.

Ebenfalls zur Klasse der korrelierten Materialien gehören sog. *Charge-Density-Wave*-Systeme (CDW, dt. Ladungsdichtewelle). Im Gegensatz zur Supraleitung zwingen hierbei Wechselwirkungsprozesse zwischen den elektronischen und phononischen Freiheitsgraden das System bei Unterschreitung einer spezifischen Temperatur T_c in ein kritisches Regime. Während es oberhalb dieser Temperatur einen metallischen Charakter aufweist, öffnet sich unterhalb von T_c eine Bandlücke als Folge einer elektronischen Instabilität. Diese ist kritisch von der Dimensionalität des Systems abhängig, d.h. je niedriger die Dimension, desto ausgeprägter die Instabilität. Nach R. Peierls können demnach strikt eindimensionale metallische Strukturen am absoluten Temperaturnullpunkt nicht stabil sein. Als Folge ergibt sich eine Modulation der Ladungsdichte, deren Periodizität dem doppelten Fermi-Wellenvektor entspricht. Dies hat direkten Einfluss auf die Gleichgewichtsposition der Gitteratome, sodass der Metall-Isolator-Übergang mit einer charakteristischen Periodizitätsverdopplung der kristallinen Struktur verknüpft ist. Beide Prozesse, d.h. das Öffnen der Bandlücke, als auch die Änderung im periodischen Aufbau des Gitters, bedingen dabei einander, der CDW-Zustand kann sich somit nur als Resonanz zwischen dem elektronischen und phononischen Subsystem ergeben. Ein sehr prominentes Beispiel für diese Klasse von Systemen sind selbstorganisierte (quasi-)eindimensionale Ketten aus Indium-Atomen auf einer Si(111)-Oberfläche. In ihrer Hochtemperaturphase bilden sie eine metallische (4×1) -Rekonstruktion aus, bei der die Atome in Form von zwei parallel verlaufenden zig-zag-Ketten angeordnet sind. Durch Kühlen zeigt diese Rekonstruktion einen reversiblen strukturellen Phasenübergang 1. Ordnung bei $T_c \approx 130$ K mit charakteristischer Periodizitätsverdopplung zu einer (8×2) -Rekonstruktion. Durch das simultane Aufbrechen und die Neubildung von kovalenten Bindungen ordnen sich hierbei die Indium-Atome zu gegenphasig verlaufenden Hexagonen um. Diese strukturelle Transformation wird begleitet durch das kontemporäre Öffnen einer Bandlücke in der elektronischen Bandstruktur in der Größenordnung von etwa 100 meV. Die Aufklärung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Hochtemperaturphase als auch

des (8×2) -rekonstruierten Grundzustands waren jahrzehntelang Gegenstand intensiver Untersuchungen mit unterschiedlichsten statischen Messmethoden. In dieser Dissertation wurde erstmals die initiale strukturelle Nichtgleichgewichtsdynamik des Grundzustands bei ultrakurzer optischer Anregung mithilfe von zeitaufgelöster oberflächensensitiver Elektronenbeugung untersucht. Die optischen Pulse erlauben dabei die (quasi)-instantane Manipulation der Materialeigenschaften und treiben die Indium-Atome innerhalb kürzester Zeit von ihrer ursprünglichen hexagonalen Anordnung in die zig-zag-förmige Struktur der Hochtemperaturphase. Doch was ist der treibende Mechanismus hinter diesem photoinduzierten Phasenübergang? Lässt er sich nur durch eine transiente Erhöhung der Temperatur der Oberflächenatome durch Elektron-Phonon-Kopplung erklären, oder kommen noch andere Mechanismen infrage? Wie schnell erfolgt diese strukturelle Transformation und hängt sie von der Anregungsfluenz ab? Wenn ja, warum? Diese und weitere fundamentalen Fragen über die atomistische Dynamik und treibenden Kräfte des Phasenübergangs können im Folgenden durch die Beobachtung und Analyse der zeitlichen Entwicklung der strukturellen Transformation anhand von repräsentativen Beugungsintensitäten beantwortet werden.

Diese Dissertation gliedert sich wie folgt. Das nachfolgende Kapitel 2 behandelt grundsätzliche Aspekte zur oberflächensensitiven Beugung in RHEED-Geometrie sowie deren Einbettung in den zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Aufbau. Darauf folgt Kapitel 3 mit einer phänomenologischen Beschreibung von Phasenübergängen sowie der allgemeinen Theorie zu Charge-Density-Waves. In Kapitel 4 wird der aktuelle Stand der Forschung über das System Indium auf Silizium vorgestellt. Ferner werden die vibronischen Eigenschaften und Unterschiede der zwei Phasen anhand von temperaturabhängigen Beugungsintensitäten im Rahmen einer Debye-Waller-Analyse diskutiert. Auf Basis dieser Ergebnisse kann in Kapitel 5 das transiente Aufheizen der Hochtemperaturphase nach optischer Anregung diskutiert werden. Diese zeitaufgelösten Messungen oberhalb der Phasenübergangstemperatur erlauben dann außerdem die Bestimmung der An- und Abregungszeiten der (4×1) -Rekonstruktion durch Elektron-Phonon-Kopplung und liefern einen direkten Vergleich für die beobachtete Nichtgleichgewichtsdynamik des Grundzustands unterhalb der Phasenübergangstemperatur. Die Messungen über die initiale Dynamik des optisch getriebenen $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergangs werden schließlich in Kapitel 6 für unterschiedliche Anregungsfluenzen vorgestellt und diskutiert.

„Und wofür braucht man das?“ - dies ist sicherlich eine der häufigsten Fragen, denen sich ein naturwissenschaftlicher Doktorand im Laufe seiner Dissertation ausgesetzt fühlt. Nicht selten verbirgt sich hinter ihr eine rein ökonomische Abwägung, ob der wissenschaftliche Erkenntnisgewinn in einem vertretbaren Verhältnis zum finanziellen Aufwand und Humankapital steht. Insbesondere die finanziell überaus kostspielige Grundlagenforschung tut sich mit der Rechtfertigung ihrer eigenen Existenz häufig schwer. Ihre

1. Einleitung

Aufgabe wird durch das *Frascati Manual* der OECD sehr treffend definiert [160]:

Basic research is experimental or theoretical work undertaken primarily to acquire new knowledge of the underlying foundations of phenomena and observable facts, without any particular application or use in view.

Der letzte Zusatz ist dabei von elementarer Bedeutung, stellt er doch primär die Erkenntnisorientiertheit als fundamentale und wichtigste sinnstiftende Eigenschaft der Grundlagenforschung heraus. Dies gewährleistet die notwendige objektive Sichtweise, unter der sich alle Forschungsdisziplinen in unterschiedlichste Richtungen frei und unabhängig entwickeln können. Die Bewertung wissenschaftlicher Arbeiten unter rein kommerziellen Gesichtspunkten wird dem Anspruch einer modernen Gesellschaft auf Vermehrung des Wissens und dem für Menschen ureigenen Drang, Unbekanntes zu erforschen, nicht gerecht. Ohne Zweifel haben auch viele Ergebnisse und Entdeckungen der erkenntnisgetriebenen Wissenschaft direkt zu einem messbaren technologischen Fortschritt über Produkte und Wirtschaftszweige beigetragen, die die heutige Gesellschaft nachhaltig geprägt haben, doch sind derartige Entwicklungen in der Regel nicht vorhersehbar. Grundlagenforschung sollte vielmehr als ein zentrales Kulturgut unserer Gesellschaft verstanden werden und unterliegt daher nicht der Pflicht, sich auf ökonomischer Ebene zu rechtfertigen. Und so möchte ich auch nicht den unbeholfenen Versuch wagen, die technologische Relevanz meiner Arbeit selbst zu bewerten indem ich versuche, die Zukunft vorherzusehen. Auf die einleitende Frage möchte ich damit die, aus meiner Sicht, ehrlichste Antwort geben: ich kann weder beurteilen, wofür man diese Erkenntnisse gebrauchen könnte, noch ist es Gegenstand meiner Interessen. Obgleich ich eine eventuelle technologische Relevanz weder jetzt noch in der Zukunft gänzlich ausschließen kann, so war und ist meine Motivation rein akademischer Natur.

2. Strukturanalyse von Oberflächen

Die strukturelle Untersuchung von periodisch aufgebauten Festkörpern ist eines der Kerngebiete der heutigen experimentellen Festkörperphysik. Es umfasst ein breites Spektrum verschiedenartigster Messmethoden. Eine schematische Klassifizierung könnte hierbei *ad libitum* durch Unterteilung in *statische* sowie *dynamische* Methoden erfolgen. Während erstere spezifische Materialeigenschaften im thermodynamischen Gleichgewicht untersuchen, sind die Fragestellungen letzterer um den Faktor der zeitlichen Entwicklung erweitert. Häufig werden hierbei impulsiv Nichtgleichgewichtssituationen geschaffen, um daraufhin die Reaktion und weitere Dynamik zu beobachten.

Allen Messmethoden ist intrinsisch gemein, dass sie eine Sonde benötigen, die infolge von Wechselwirkungsprozessen charakteristische Eigenschaften der zu untersuchenden Materie widerspiegelt. Das selbstverständliche Ziel einer jeden Messung ist dabei gewiss ein unverfälschtes und zweifelsfreies Ergebnis. «*Du sprichst ein großes Wort gelassen aus!*» würde König Thomas in Goethes *Iphigenie auf Tauris* vermutlich hierzu sagen, wohlwissend um das Prinzip der Kausalität: jede Messung verändert aufgrund der nötigen Wechselwirkung zwangsläufig den Zustand des Systems. Notgedrungen hat sich daher die Kunst der sinnvollen Näherung zum Selbstverständnis der Physik etabliert. Infolgedessen versucht man den Einfluss der Messmethode auf den Zustand eines Systems möglichst gering zu halten und bedient sich daher kleinster Sonden. Diese müssen somit zwei wichtigen Anforderungen genügen: die Interaktion der Sonde mit dem System darf keine messbaren Veränderungen der Observablen hervorrufen, muss aber zwecks Detektierbarkeit hinreichend groß sein. Für die Abbildung struktureller Parameter haben sich hierbei (neben vielen weiteren) vor allem berührungsfreie beugende Methoden mit Elektronen und Röntgenstrahlen herausgestellt.

Jede der beiden Beugungsmethoden hat ihre individuellen Stärken und Schwächen. Erstere gilt es gezielt auszunutzen, um unter Berücksichtigung letzterer hinreichend genaue Aussagen zu treffen. Stärken der Elektronenbeugung liegen in einem hohen Streuquerschnitt und der einfachen Erzeugung. Die Schwächen sind jedoch eine direkte Folge der ausgeprägten Interaktion von elektrischen Ladungen mit Materie: die exakt quantitative Auswertung von Beugungsbildern ist häufig aufgrund inelastischer Beugungsphänomene und Vielfachstreuung sehr herausfordernd. Im Falle der Röntgenbeugung ist das Verhältnis genau umgekehrt: elektromagnetische Strahlung hat einen vergleichsweise geringen Streuquerschnitt mit Materie, woraus die direkte Notwendigkeit eines größeren Streuvolumens resultiert. Zusätzlich ist die Erzeugung von Röntgenstrahlen mit gerin-

2. Strukturanalyse von Oberflächen

ger energetischer Breite deutlich herausfordernder. Dafür erlauben die Beugungsbilder eine Interpretation im Rahmen der elastischen und kinematischen Streutheorie, was eine vergleichsweise einfache und quantitative Bestimmung struktureller Parameter zulässt.

Das Kernthema dieser Arbeit befasst sich mit ultraschnellen Phänomenen von Festkörperoberflächen. Als Oberfläche werden hierbei die ersten atomaren Lagen des Festkörpers definiert. Die notwendige Oberflächensensitivität wird hierbei durch Elektronenbeugung in reflektiver Geometrie gewährleistet. Die Erweiterung auf hochenergetische Elektronen sowie die Implementierung in einen Pump-Probe-Aufbau liefert des Weiteren eine zeitliche Auflösung im Femtosekunden-Bereich.

Der Vollständigkeit halber wird in diesem Kapitel zunächst das grundlegende Konzept der kinematischen Theorie der Elektronenbeugung vorgestellt. Da dieses in nahezu jedem Lehrbuch über Festkörperphysik hinreichend genau dokumentiert ist (z.B. [73, 111, 144]), liegt daher der Fokus auf den speziellen Eigenschaften der oberflächensensitiven Beugung mit hochenergetischen Elektronen in streifendem Einfall (RHEED). Im Anschluss daran erfolgt eine Beschreibung des experimentellen, zeitaufgelösten RHEED-Aufbaus mit besonderem Fokus auf die Eigenschaften der Zeitauflösung und Maßnahmen zur Optimierung.

2.1. Elektronenbeugung

Eine der wesentlichen Grundlagen zur Beschreibung von Elektronenbeugung wurde von L. de Broglie durch die Theorie vom Welle-Teilchen Dualismus geschaffen. „*For his discovery of the wave nature of electrons*“ erhielt er im Jahre 1929 den Nobelpreis. Im Abschlusswort seiner Nobelpreisrede fasst de Broglie den Kern seiner Theorie sehr treffend zusammen [36]:

Thus to describe the properties of matter as well as those of light, waves and corpuscles have to be referred to at one and the same time. The electron can no longer be conceived as a single, small granule of electricity; it must be associated with a wave and this wave is no myth; its wavelength can be measured and its interferences predicted.

Impuls $|\mathbf{p}|$ und Wellenlänge λ sind über $|\mathbf{p}| = \hbar/\lambda$ invers proportional zueinander. Nach der relativistischen Mechanik ergibt sich für die *de-Broglie* Wellenlänge:

$$\lambda(E) = \frac{h}{\sqrt{2m_e E \cdot (1 + \frac{E}{2m_e c_0^2})}} \quad (2.1)$$

Elektronen mit einer Energie E von 30 keV werden demnach durch eine Wellenlänge von $\lambda(30 \text{ keV}) \approx 0.070 \text{ \AA}$ beschrieben. Werden hingegen relativistische Effekte vernachlässigt, so ergibt sich eine Wellenlänge von $\lambda_{\text{kl}}(30 \text{ keV}) \approx 0.071 \text{ \AA}$. Die Abweichung zwischen exakter Theorie und klassischer Näherung beträgt somit etwa $\Delta\lambda \approx 1.5\%$ und ist daher vernachlässigbar gering. So wird die Elektronenbeugung zum Wohle eines einfacheren Formalismus im folgenden im Rahmen der klassischen Mechanik beschrieben. Anhand von Gleichung 2.1 lässt sich einfach zeigen, dass die Wellenlänge der Elektronen für endliche Energien stets unterhalb typischer atomarer Abstände liegt und diese somit in Kristallen den Gesetzen der Beugung unterliegen. Der erste experimentelle Nachweis von Elektronenbeugung gelang im Jahre 1927 durch Davisson und Germer in einem Nickelkristall [35], wofür Davisson 1937 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde.

Die in der Elektronenbeugung entstehenden Interferenzmuster spiegeln die Periodizität des Kristallgitters wider. Die Struktur dieser Beugungsbilder kann im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie qualitativ sehr anschaulich erklärt werden. Bevor diese in Kapitel 2.2 näher erläutert wird, folgt jedoch zunächst ein kurzer Überblick über die geometrischen Eigenschaften des RHEED.

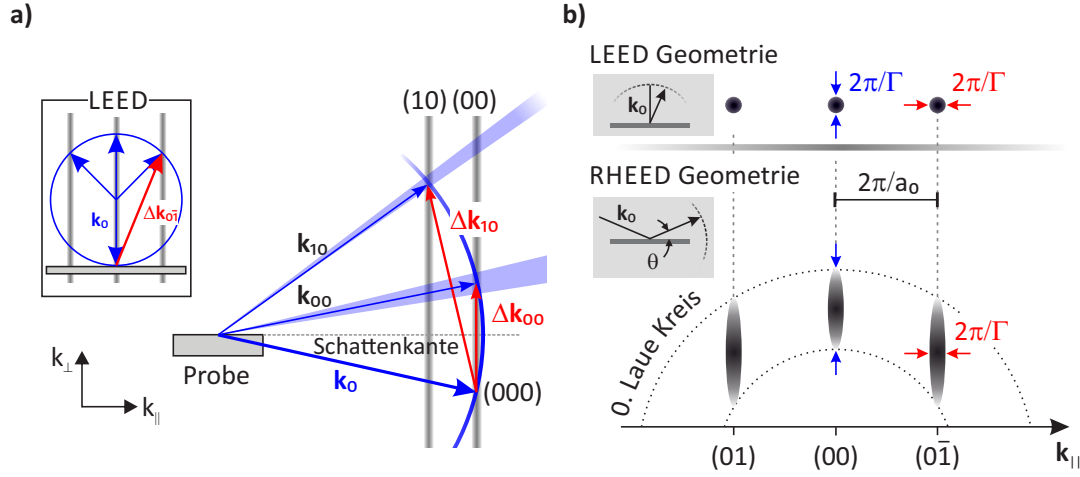


Abbildung 2.1.: a) Schematische Darstellung der Beugungsgeometrie und Ewald-Konstruktion unter streifendem sowie senkrechtem Einfall. b) Vergleich der Form und Anordnung von Beugungsreflexen in LEED und RHEED. In reflektiver Geometrie werden die reziproken Gitterstangen flacher geschnitten, woraus eine signifikante Verbreiterung der Beugungsreflexe senkrecht zur Probenoberfläche in k_{\perp} -Richtung folgt. Ferner sind alle Oberflächenreflexe auf *Laue-Kreisen* angeordnet.

2.1.1. Oberflächensensitive Beugungsgeometrie, RHEED

Dieser Absatz beschreibt schematisch die Entstehung und Geometrie von LEED und RHEED Beugungsbildern, um damit die in Kapitel 2.2 näher erläuterten Eigenschaften oberflächensensitiver Beugung und die charakteristische Struktur von Beugungsbildern zu motivieren.

LEED (*low energy electron diffraction*) und RHEED (*reflection high energy electron diffraction*) sind zwei etablierte Methoden zur strukturellen Analyse von Oberflächen mittels Elektronenbeugung. Wesentliche Unterscheidungsmerkmale sind die Beugungsgeometrie sowie die verwendete Elektronenenergie.

In einem konventionellen LEED Aufbau befindet sich die Elektronenkanone vor der Probenoberfläche, sodass emittierte Elektronen unter senkrechtem Einfall ($\theta = 90^\circ$) auf die Struktur treffen (vgl. Inset von Abbildung 2.1). Aufgrund ihrer niedrigen Energien im Bereich von 10-500 eV ist die mittlere freie Weglänge λ_{mfp} - und damit die vertikale Eindringtiefe - der Elektronen in den Kristall sehr gering. Nach Seah *et al.* ist diese im Wesentlichen abhängig von der kinetischen Energie sowie dem Lagenabstand des Materials [184]. Für Silizium ergeben sich z.B. typische Werte von $\lambda_{\text{mfp}}^{\text{LEED}} \leq 1 \text{ nm}$ [184]. Die einfallenden Elektronen werden im weiteren Verlauf infolge der periodischen Anordnung des Kristalls an den obersten Lagen gebeugt und in Rückstreugeometrie detektiert. Nach der Laue-Bedingung treten Beugungsreflexe immer dann auf, wenn die Differenz zwischen einfallendem Wellenvektor k_0 und gestreutem Wellenvektor k einem reziproken

Gittervektor \mathbf{k}_G entspricht, d.h.

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_G . \quad (2.2)$$

Eine hierzu äquivalente Formulierung im Realraum ist die Braggbedingung mit

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}, \quad (2.3)$$

wobei d den Abstand zwischen zwei parallelen Gitterebenen angibt.

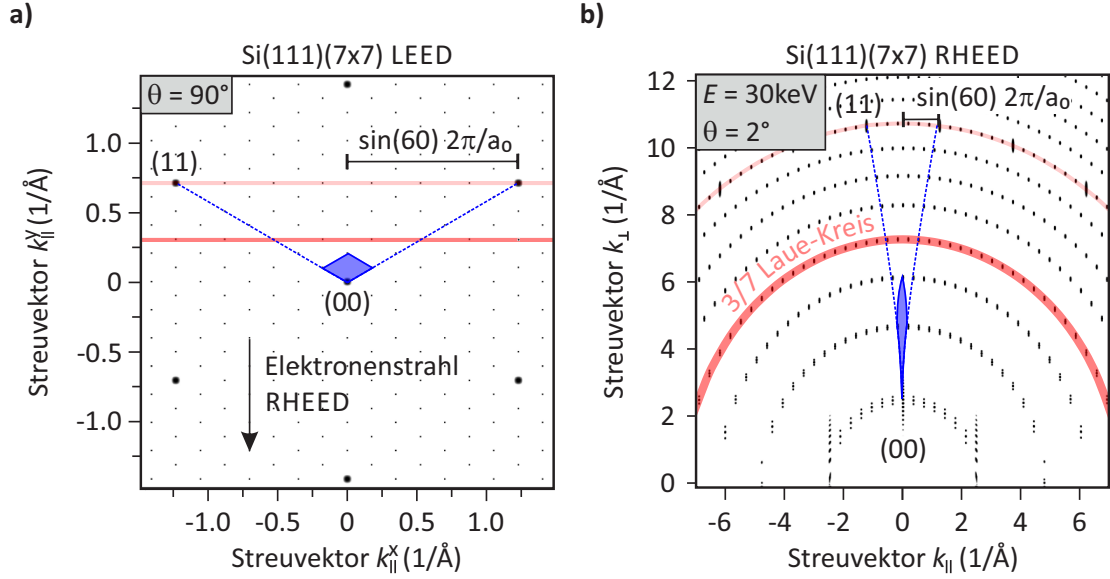


Abbildung 2.2.: a) Schematisches LEED Bild der Si(111)(7x7) Rekonstruktion, berechnet mit einem Reihenabstand von $a_0 = 3.33 \text{ Å}$ [161]. Zwecks besserer Sichtbarkeit wurden die Reflexe mit einem 2D-Gaussprofil gefaltet. b) Bild aus a) unter einem Elektroneneinfallswinkel von $\theta = 2^\circ$ und einer Elektronenenergie von 30 keV. Das scheinbare Aufspalten der Reflexe für geringe Impulsüberträge ist ein numerisches Artefakt, hervorgerufen durch die endliche Pixelanzahl in a), was die hohe Auflösung von RHEED in \mathbf{k}_{\perp} -Richtung unterstreicht.

Abbildung 2.2 a) zeigt exemplarisch die berechnete Anordnung von Beugungsreflexen in LEED Geometrie der Si(111) Oberfläche mit (7×7) Überstruktur. Zwecks besserer Sichtbarkeit wurden einzelne Reflexe durch Faltung mit einer zweidimensionalen Gaussfunktion verbreitert. Hierbei wird deutlich, dass man infolge der frontalen Beugungsgeometrie für LEED eine unverzerrte Abbildung des reziproken Raums erhält. Ein Nachteil der LEED Geometrie ist jedoch, dass der unmittelbare Bereich vor der Probe durch die Position des Instruments nicht zugänglich ist. Daher kann z.B. die Dynamik von epitaktischen Wachstumsprozessen auf Oberflächen üblicherweise nicht direkt mitverfolgt werden. In einem RHEED Aufbau besteht diese Problematik nicht, da hier die Elektronen unter flachen Einfallswinkeln gebeugt werden. Zwingende Voraussetzung für diese Beugungsmethode ist ein hoher elastischer Streuquerschnitt in Vorwärtsrichtung,

2. Strukturanalyse von Oberflächen

weshalb die Elektronen typischerweise auf Energien zwischen 5-100 keV beschleunigt werden. Die nötige Oberflächensensitivität kann dabei nur durch sehr flache Einfallswinkel von $\theta = 1^\circ - 6^\circ$ gewährleistet werden.

In Abbildung 2.2 b) wurde die planare Projektion der Schnittpunkte der reziproken Gitterstangen mit der Ewaldkugel für eine Elektronenenergie von 30 keV aufgetragen. Der Winkel zwischen \mathbf{k}_0 und der Oberfläche beträgt dabei $\theta = 2^\circ$, wobei \mathbf{k}_0 den Wellenvektor für ungestreute Elektronen angibt. Für niedrige Impulsüberträge $\Delta\mathbf{k}$ zeigt sich hierbei eine deutliche Verbreiterung der Beugungsreflexe parallel zur Oberflächennormalen. Ursache hierfür ist der flache Schnittwinkel zwischen Ewaldkugel und den reziproken Gitterstangen. Ferner ist die Reflexbreite durch die instrumentelle Auflösung Γ des Experiments verbreitert, wobei Γ auch als transversale Kohärenzlänge bezeichnet wird (näheres hierzu in Anhang A.2). Neben dieser Verbreiterung wird außerdem deutlich, dass alle Reflexe, die im reziproken Raum auf einer Geraden senkrecht zu \mathbf{k}_0 liegen, auf dem RHEED Detektor durch den endlichen Radius der Ewaldkugel auf sog. *Laue-Kreisen* angeordnet sind. Dies wurde exemplarisch anhand des $\frac{3}{7}$ - (rot) und des 1. Laue-Kreises (orange) farblich hervorgehoben. Jedes RHEED Bild stellt somit eine radiale Verformung des reziproken Gitters dar. Der Vergleich mit a) zeigt unmittelbar, dass bei identischem Abstand zwischen Probe und Detektor durch RHEED ein größerer Bereich des reziproken Raumes zugänglich wird.

2.2. Kinematische Beugungstheorie an Oberflächen

Die kinematische Streutheorie ist die Theorie von unkorrelierten, elastischen Einzelstreuereignissen an den zueinander unabhängigen Kristallatomen. Hierbei werden keinerlei Wechselwirkungen zwischen den gestreuten Elektronen berücksichtigt. Während des Streuprozesses gelten Impuls- und Energieerhaltung.

Ein Elektron am Punkt \mathbf{r}' mit Wellenvektor \mathbf{k}_0 kann als eine ebene Welle der Form

$$\phi_0(\mathbf{r}') = \phi_0 \exp(-i\mathbf{k}_0\mathbf{r}') \quad (2.4)$$

beschrieben werden. Die Wechselwirkung dieses Elektrons mit dem Kristallpotential $V(\mathbf{r}')$ lässt sich mithilfe der zeitunabhängigen Schrödingergleichung formulieren.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\phi_0(\mathbf{r}') - V(\mathbf{r}')\phi_0(\mathbf{r}') = E\phi_0(\mathbf{r}') \quad (2.5)$$

Ist die Wechselwirkung zwischen Elektron und Kristall sehr schwach, so können im Rahmen der *Bornschen Näherung* Anfangs- und Endzustand als ebene Wellen beschrieben werden. Grundlage ist somit die Annahme eines schwachen Kristallpotentials. Unter Zuhilfenahme der *Fraunhoferschen Näherung* ergibt sich dann für das Fernfeld die Lösung

$$\phi(r) = \phi_0 + \frac{2me}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \underbrace{\int d\mathbf{R}' V(\mathbf{R}') e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\mathbf{R}'} }_{A(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)} . \quad (2.6)$$

Diese integrale Form wird auch als Streuamplitude $A(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = A(\Delta\mathbf{k})$ bezeichnet.

Können die Wechselwirkungen der Kristallatome untereinander vernachlässigt werden, so setzt sich das Kristallpotential $V(\mathbf{R})$ zusammen über die Summe aller Einzelpotentiale $V_n(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)$:

$$V(\mathbf{R}) = \sum_n V_n(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) . \quad (2.7)$$

Für die Streuamplitude folgt mit $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{R}_n$:

$$A(\Delta\mathbf{k}) = \sum_n e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\mathbf{R}_n} \int d\mathbf{R} V_n(\mathbf{R}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\mathbf{R}} . \quad (2.8)$$

Jedes Beugungsbild ergibt sich über die Summation endlicher Einzelstreuereignisse, wobei das Betragsquadrat der Streuamplitude schließlich die messbare Intensität $I(\Delta\mathbf{k})$ bestimmt:

$$I(\Delta\mathbf{k}) \propto A(\Delta\mathbf{k})A^*(\Delta\mathbf{k}) . \quad (2.9)$$

Innerhalb des Kristallgitters lässt sich die Position eines jeden Atoms n durch eine Koordinate \mathbf{R}_n ausdrücken. Eine sinnvolle Definition dieser Koordinate ist dabei die Linearkombination aus dem jeweiligen Bravaisgitterkoordinate \mathbf{r}_n , der individuellen Ruhe-

2. Strukturanalyse von Oberflächen

position innerhalb der Basis \mathbf{u}_n^0 und einem evtl. zeitabhängigen Schwingungsterm $\mathbf{u}_n(t)$ gemäß

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n^0 + \mathbf{u}_n(t) . \quad (2.10)$$

Sind alle Streuatome identisch, folgt somit für die Intensität:

$$I(\Delta\mathbf{k}) \propto \left| \int d\mathbf{R} V_n(\mathbf{R}) e^{i\Delta\mathbf{k}\mathbf{R}} \right|^2 \sum_{n,m} e^{i\Delta\mathbf{k}\Delta\mathbf{r}_{nm}} e^{i\Delta\mathbf{k}\Delta\mathbf{u}_{nm}^0} e^{i\Delta\mathbf{k}\Delta\mathbf{u}_{nm}(t)} \quad (2.11)$$

Der Faktor $\Delta\mathbf{r}_{nm}$ beschreibt dabei die Differenz zweier Ortsvektoren $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$. Analoges gilt für $\Delta\mathbf{u}_{nm}^0$ und $\Delta\mathbf{u}_{nm}(t)$.

Der konventionellen Beschreibung folgend, lässt sich diese Gleichung etwas übersichtlicher aufteilen in einen Gitterfaktor $G(\Delta\mathbf{k})$, den Debye-Waller Faktor $I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k})$ sowie einen Formfaktor $F(\Delta\mathbf{k})$.

$$\begin{aligned} G(\Delta\mathbf{k}) &= \sum_{n,m} e^{i\Delta\mathbf{k}\Delta\mathbf{r}_{nm}} \\ I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k}) &= \sum_{n,m} e^{i\Delta\mathbf{k}\Delta\mathbf{u}_{nm}(t)} \\ F(\Delta\mathbf{k}) &= \left| \int d\mathbf{R} V_n(\mathbf{R}) e^{i\Delta\mathbf{k}\mathbf{R}} \right|^2 \sum_{n,m} e^{i\Delta\mathbf{k}\Delta\mathbf{u}_{nm}^0} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Diese drei Faktoren werden im folgenden kurz erläutert. Falls möglich und erforderlich, liegt dabei der Fokus auf besonderen Eigenschaften der oberflächensensitiven Elektronenbeugung.

2.2.1. Gitterfaktor $G(\Delta\mathbf{k})$

Unter der Berücksichtigung der Laue-Gleichung für konstruktive Interferenz muss der Impulsübertrag $\Delta\mathbf{k}$ einem reziproken Gittervektor $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_G$ entsprechen. Der Gitterfaktor ist somit die Fouriertransformierte des Bravaisgitters, d.h.

$$G(\Delta\mathbf{k}) = \sum_{n,m}^N \exp(i \Delta\mathbf{k} \Delta\mathbf{r}_{nm}) , \quad (2.13)$$

woraus sich die alternative Bezeichnung *Interferenzfunktion* begründet. Mithilfe der geometrischen Identität lässt sich Gleichung 2.13 trivial zu

$$G(\Delta\mathbf{k}) = \prod_{i \in \{x,y,z\}} \frac{\sin^2(0.5 \cdot N_i a_i \mathbf{k}_G \cdot \hat{\mathbf{e}}_i)}{\sin^2(0.5 \cdot a_i \mathbf{k}_G \cdot \hat{\mathbf{e}}_i)}, \quad \text{mit } N_i \in \mathbb{Z} \quad (2.14)$$

entwickeln. Dabei läuft der Index i über alle 3 Raumrichtungen, wobei z die Richtung parallel zur Oberflächennormalen angibt. Das Gitter sei dabei durch die Gitterkonstanten

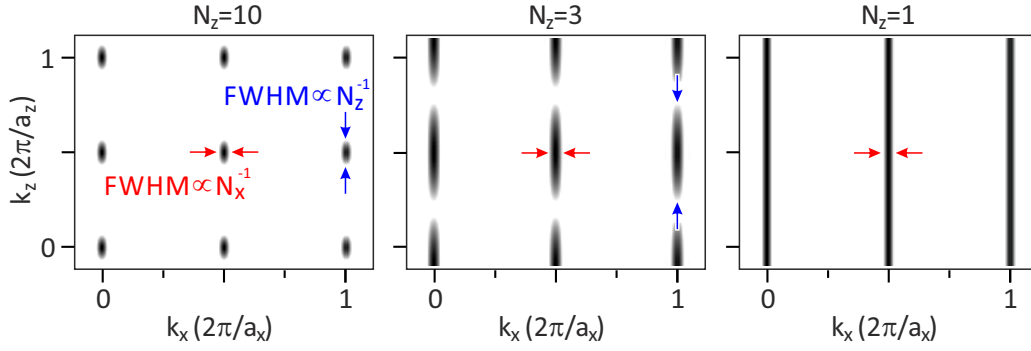


Abbildung 2.3.: Planarer Schnitt durch die Gitterfunktion $G(\Delta\mathbf{k})$ nach Gl. 2.14 für $k_y = 0$. Es wird deutlich, dass eine abnehmende vertikale Eindringtiefe N_z zu einem Aufweichen der 3. Laue-Bedingung $\Delta\mathbf{k}_z = \mathbf{G}_z$ führt. Für $N_z = 1$ weist $G(\Delta\mathbf{k})$ keinerlei Modulation in z -Richtung auf.

\mathbf{a}_i mit $\mathbf{a}_i = a_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_i$ definiert, wobei $|\mathbf{e}_i| = 1$. Für $N_i \rightarrow \infty$ entwickelt sich $G(\Delta\mathbf{k})$ in ein Produkt aus δ -Funktionen der Art $\delta(\mathbf{k}_G \mathbf{a}_i - 2\pi n_{hkl})$, welche das mathematische Gitter definieren.

Im RHEED Experiment ist der effektive Wert von N_i letztlich bestimmt durch die Anzahl der abgefragten Einheitszellen der Struktur in die jeweilige Richtung. Geht man von einer idealen Oberfläche aus, so sind die Absolutwerte von N_x und N_y durch die transversale Kohärenzlänge Γ des Elektronenstrahls bestimmt. N_z hingegen wird limitiert durch die vertikale Eindringtiefe der Elektronen. Diese ergibt sich direkt aus der mittleren freien Weglänge $\lambda_{\text{mfp}}(E)$ und kann in guter Näherung mithilfe der universellen Kurve als Funktion der Energie E approximiert werden [184]. In Silizium ergibt sich für Elektronen mit einer Energie von $E = 30$ keV etwa $\lambda_{\text{mfp}} \approx 14$ nm. Treffen die Elektronen unter einem Winkel θ auf die Oberfläche, so folgt damit für die vertikale Eindringtiefe $\lambda_{\text{mfp}} \cdot \sin(\theta)$. In RHEED Geometrie gilt üblicherweise $\theta \leq 6^\circ$, wodurch eine mittlere vertikale Eindringtiefe von etwa 1.5 nm resultiert.

Abbildung 2.3 zeigt einen Schnitt durch $G(\Delta\mathbf{k})$ nach Gleichung 2.14 in der (k_z, k_x) -Ebene für unterschiedliche Werte von N_z mit $k_y = 0$. Zwecks besserer Sichtbarkeit wurde hierbei eine Zweifachperiodizität in k_x -Richtung mit $N_x = 15$ gewählt. Aus dem Vergleich der drei unterschiedlichen Graphen wird deutlich, dass die Breite der Interferenzmaxima proportional zu N_i ist. Insbesondere bei Verringerung der vertikalen Eindringtiefe, z.B. infolge von kleineren Einfallswinkeln der Elektronen, weicht die strenge Periodizität in k_z -Richtung auf, da die vom Gitter zur Verfügung gestellten Impulsüberträge abnehmen. Hieraus begründet sich das Konzept der reziproken Gitterstangen in der oberflächensensitiven Elektronenbeugung. Üblicherweise wird $N_z \rightarrow 1$ genähert, sodass $G(\Delta\mathbf{k})$ unabhängig vom vertikalen Impulsübertrag $\Delta\mathbf{k}_z$ ist. Das Produkt in Gleichung 2.14 läuft dann nur noch über Beiträge parallel zur Oberfläche.

2.2.2. Debye-Waller Faktor $I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k})$

Führen die Atome des Gitters durch eine Zunahme thermischer Energie Bewegungen um ihre Ruhelage aus, so äußert sich dies in einer Abnahme der Reflexintensität. Der Einfluss der Gittertemperatur T auf die Beugungsintensität wird dabei durch den Term $I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k})$ in Gleichung 2.12 beschrieben. Erste theoretische Arbeiten wurden hierzu von P. Debye [37] und I. Waller [223] unabhängig voneinander vorgestellt, woraus sich die Bezeichnung *Debye-Waller Effekt* begründet.

Grundlage der von Debye und Waller vorgestellten Theorie ist, dass die Schwingungen $\mathbf{u}(t)$ als inkohärent klassifiziert werden, d.h. es fehlen definierte Beziehungen von Amplitude A und Phase ϕ . Die messbare Beugungsintensität $I(\Delta\mathbf{k})$ ist dann als Mittelwert von $I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k})$ über den Zeitraum t , in welchem der Zustand des Systems abgefragt wird, zu betrachten.

$$I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k}) = \overline{I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k}, t)} \propto \sum_{n,m}^N \overline{\exp(i \mathbf{k}_G [\mathbf{u}_n(t) - \mathbf{u}_m(t)])} \quad (2.15)$$

Begründet wird der Ansatz der zeitlichen Mittelung damit, dass die Probezeit t sehr viel größer als die übliche Periodendauer einer Gitterschwingung ist, d.h. $t \gg 10^{-15}$ s. In der zeitaufgelösten Elektronenbeugung führt dieser Ansatz zunächst zu einem scheinbaren Widerspruch, da typische Probezeiten bei einigen 100 fs liegen. Dieser Einwand lässt sich jedoch mithilfe des Ergodentheorems¹ der statistischen Physik entkräften: das Zeitmittel $\overline{A(t)}$ über eine Größe A entspricht dem Scharmittel $\langle A \rangle$ derselben. Die Notwendigkeit unkorrelierter Zustandsänderungen ist somit auch hier wieder von elementarer Bedeutung.

Die Entwicklung des thermodynamischen Mittelwerts in Gleichung 2.15 wird üblicherweise vereinfachend im Rahmen der adiabatischen, harmonischen Näherung durchgeführt [138, 139, 145, 214]. Dabei beschreibt sie die Schwingung eines Atoms i um seine Ruhelage \mathbf{u}_0 durch $\mathbf{u}_n(t) = A \sin(\omega t + \phi)$. „Adiabatisch“ bezieht sich dabei auf die (hypo-

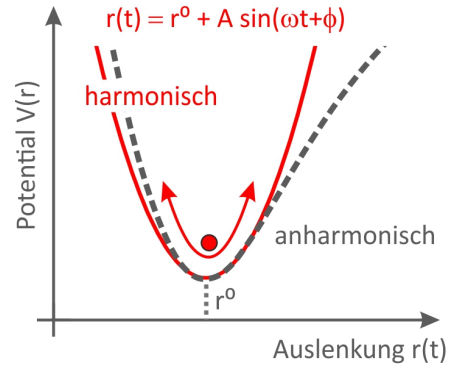


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der harmonischen Näherung am Beispiel eines Lennard-Jones-(12,6)-Potentials eines Oszillators. Kleine Auslenkungen werden durch die parabolische Näherung hinreichend genau beschrieben.

¹Das Ergodentheorem besagt, dass die Phasenraumtrajektorie jedes thermodynamisch chaotischen Systems im Laufe der Zeit unter Berücksichtigung der Energieerhaltung jeden möglichen Zustand des Phasenraums tangiert.

thetische) Entkopplung von Elektronensystem und Gitter. So kann angenommen werden, dass sich das Elektronensystem auf geänderte Atomkoordinaten stets instantan und ohne Verzögerung einstellt. Die harmonische Näherung bezeichnet die Taylor-Entwicklung der potentiellen Energie der aufsummierten Paarwechselwirkungen um den Ruhepunkt \mathbf{r}_0 und Abbruch nach dem zweiten Term. Diese Näherung wurde in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. So kann das Potential eines Atoms um seine Ruhelage durch eine quadratische Funktion (rot) beschrieben werden. Diese Näherung gilt insbesondere bei niedrigen Temperaturen, d.h. kleinen Auslenkungen. Mit steigender Gittertemperatur T nimmt somit die Anharmonizität der Gitterschwingung o.B.d.A. zu (vgl. graue Kurve).

Die Entwicklung der Exponentialfunktion in Gleichung 2.15 beruft sich häufig auf einen Ansatz der Form $\langle e^{A+B} \rangle = \langle e^A \rangle \langle e^B \rangle$. Im Allgemeinen kann dieser Ausdruck jedoch weder als begründet noch als korrekt angesehen werden. Die wahrscheinlich kürzeste Herleitung der zeitlichen Mittelung in Gleichung 2.15 konnte N.D. Mermin im Jahre 1966 auf eine sehr prägnante Art *«in one sentence»* herleiten [145]. Hierzu beschrieb er das Schwingungsverhalten der Gitteratome im Argument der Exponentialfunktion als Linearkombination harmonischer Oszillatoren im Formalismus der 2. Quantisierung und konnte so ohne Näherungen beweisen, dass

$$\begin{aligned} \left\langle e^{\sum b_i a_i + c_i a_i^\dagger} \right\rangle &= e^{\frac{1}{2} \sum \langle (b_i a_i + c_i a_i^\dagger)^2 \rangle} \\ &\Leftrightarrow \langle e^A \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle A^2 \rangle} \end{aligned} \quad (2.16)$$

nur im Grenzfall eines harmonischen Potentials gilt. Dabei bezeichnen a_i und a_i^\dagger die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren, b_i und c_i sind konstante Koeffizienten. Unter der Bedingung unkorrelierter Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage ergibt sich mithilfe von $\langle \mathbf{u}_n(t)^2 \rangle = \langle \mathbf{u}_m(t)^2 \rangle = \langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle$ die Beziehung

$$\begin{aligned} I_{\text{DBW}} &= \sum_{n,m}^N \left\langle e^{i\mathbf{k}_G(\mathbf{u}_n(t) - \mathbf{u}_m(t))} \right\rangle = N + \sum_{n \neq m}^N e^{\frac{1}{2} \langle [i\mathbf{k}_G(\mathbf{u}_n(t) - \mathbf{u}_m(t))]^2 \rangle} \\ &= N + e^{-\langle [\mathbf{k}_G \mathbf{u}(t)]^2 \rangle} \approx e^{-2M} . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Historisch bedingt wird der Exponent auch durch $2M$ abgekürzt. Mittelung des Skalarproduktes liefert

$$\begin{aligned} 2M &= \langle [\mathbf{k}_G \mathbf{u}(t)]^2 \rangle = |\mathbf{k}_G|^2 \langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle \langle \cos^2(\theta) \rangle \\ &= |\mathbf{k}_G|^2 \langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle \frac{1}{3} . \end{aligned} \quad (2.18)$$

Die analytische Approximation von $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ erfolgt üblicherweise entweder auf Grundlage einer klassischen Näherung oder des Debye-Modells. Beide Näherungen werden im folgenden kurz erläutert.

$\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ im Debye-Modell

Grundlage des Debye-Modells ist die Annahme einer direkten Proportionalität zwischen Frequenz ω und Wellenvektor k innerhalb des Intervalls $\omega \in (0, \omega_D]$. Aus der Linearisierung der Dispersionsrelation folgt so für die Zustandsdichte $D(\omega)$ bis zur Grenzfrequenz ω_D ein quadratischer Verlauf gemäß $D(\omega) \propto \omega^2$. ω_D ist außerdem mit der Debye-Temperatur θ_D über $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ verknüpft. Sie markiert die niedrigste Temperatur bei maximaler Phononenbesetzung.

Ausgehend vom Ansatz der harmonischen Näherung ist die mittlere Schwingungsamplitude eines Phonons i durch

$$\overline{\mathbf{u}(t)^2} = \overline{\mathbf{A}^2 \cos^2(\omega t + \phi)} = \frac{A^2}{2} \quad (2.19)$$

gegeben. Integration über alle Schwingungsmoden multipliziert mit der Zustandsdichte $D(\omega)$ ergibt die mittlere quadratische Auslenkung $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$.

$$\langle \mathbf{u}^2 \rangle = \int d\omega \overline{\mathbf{u}(t)^2} D(\omega) = \int d\omega \frac{A^2}{2} D(\omega) \quad (2.20)$$

Die Amplitude A eines harmonischen Oszillators ist dabei stets über seine jeweilige Energie E bestimmt. Für den quantenmechanischen Oszillator gilt

$$E = \hbar\omega \left[\hat{n} + \frac{1}{2} \right] = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 . \quad (2.21)$$

Damit kann nun im Rahmen der Debye-Näherung $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ als Funktion der Gittertemperatur T trivial approximiert werden (s. z.B. [73, 111]):

$$\langle \mathbf{u}^2 \rangle = 3 \cdot \frac{3\hbar^2}{mk_B\theta_D} \underbrace{\left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \phi \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right]}_{\epsilon(T/\theta_D)} . \quad (2.22)$$

Hierbei gilt

$$\epsilon(T/\theta_D) = \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \cdot \underbrace{\int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x}{e^x - 1}}_{\phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right)} . \quad (2.23)$$

Das Integral $\phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ besitzt dabei keine analytische Lösung. Gleichung 2.23 kann jedoch für den Hoch- und Tieftemperaturfall hinreichend genau approximiert werden, wie Abbildung 2.5 zeigt.

Für hohe Temperaturen, d.h. $T > \theta_D$, läuft $\epsilon(T/\theta_D)$ asymptotisch gegen T/θ_D (blau).

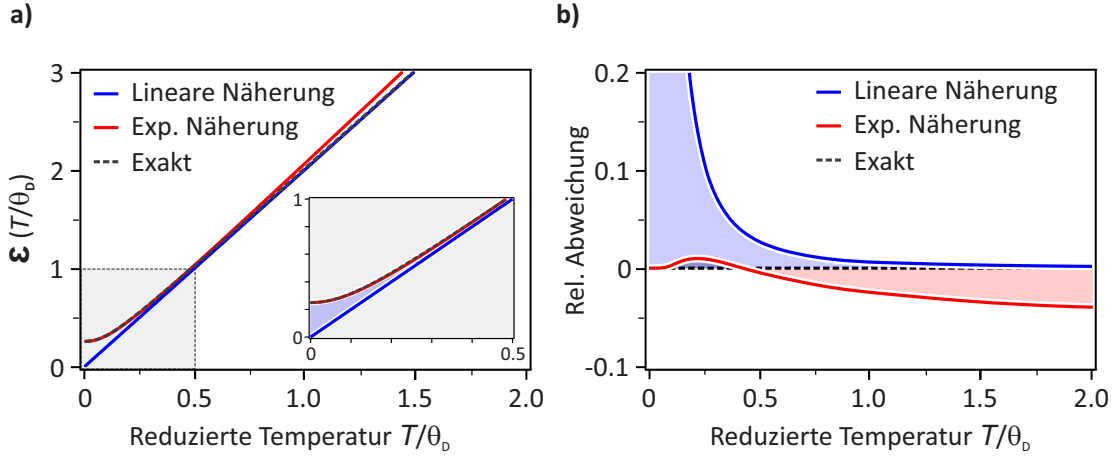


Abbildung 2.5.: Vergleich der unterschiedlichen Näherungen für Gleichung 2.23. Für niedrige Temperaturen beschreibt die exponentielle Näherung nach Gleichung 2.25 das temperaturabhängige Verhalten von $\epsilon(T/\theta_D)$ hinreichend genau, während für $T \gg \theta_D$ $\epsilon(T/\theta_D)$ asymptotisch gegen T/θ_D läuft.

In diesem Temperaturbereich vereinfacht sich Gleichung 2.22 zu

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9\hbar^2 T}{mk_B \theta_D^2} . \quad (2.24)$$

In Abbildung 2.5 b) wird hingegen deutlich, dass im Bereich niedriger Temperaturen systematische Abweichungen zwischen der exakten Lösung und der linearen Approximation auftreten. Ursache dieser Abweichungen ist die Berücksichtigung von Nullpunktschwingungen in Gleichung 2.22. Für $T \leq \theta_D$ muss daher eine alternative Näherung verwendet werden. Für $\epsilon(T/\theta_D)$ bietet ein exponentieller Ansatz eine hinreichend genaue Beschreibung. Die mittlere quadratische Auslenkung lässt sich hierbei näherungsweise durch

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{mk_B \theta_D} \left[\frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \left(1 - e^{-(\frac{\pi^2}{6} - 1) \frac{\theta_D}{T}} \right) \right] \quad (2.25)$$

beschreiben [80]. Anhand von Abbildungsteil b) wird deutlich, dass in diesem Temperaturintervall eine maximale Abweichung von 5% zu erwarten ist.

$\langle u^2 \rangle$ in klass. Näherung

In Analogie zum Einstein-Modell wird in der klass. Näherung angenommen, dass alle Atome mit der gleichen Frequenz ω_{kl} harmonisch um ihre Ruhelage oszillieren. Die phononische Zustandsdichte wird demnach durch $D(\omega) \propto \delta(\omega - \omega_{kl})$ beschrieben. Im thermischen Gleichgewicht besitzt dabei jeder Freiheitsgrad nach dem Äquipartitionstheorem die gleiche thermische Energie. Für die mittlere Energie eines 3-dimensionalen

2. Strukturanalyse von Oberflächen

harmonischen Oszillators bedeutet dies:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \omega_{kl}^2 \langle \mathbf{u}^2 \rangle_{kl} . \quad (2.26)$$

In Analogie zur o.g. Debye-Temperatur folgt mit $\omega_{kl} = k_B \theta_{kl} / \hbar$

$$\langle \mathbf{u}^2 \rangle_{kl} = \frac{3 \hbar^2 T}{m k_B \theta_{kl}^2} . \quad (2.27)$$

Die klassische Näherung in Gleichung 2.27 gilt, wie auch schon anhand von Gleichung 2.24 im Debye-Modell gezeigt, ausschließlich für $T > \theta_D$. Ein direkter Vergleich der beiden Modelle zeigt, dass sich die charakteristischen, materialspezifischen Temperaturen θ_D und θ_{kl} durch einen konstanten Faktor voneinander unterscheiden:

$$\frac{\langle \mathbf{u}^2 \rangle_{kl}}{\langle \mathbf{u}^2 \rangle_D} = \frac{\theta_D^2}{\theta_{kl}^2} = 3 \quad (2.28)$$

Dieser hat seinen Ursprung in der unterschiedlichen Betrachtungsweise der jeweiligen Schwingungsfrequenzen. Während ω_{kl} im Einstein-Modell als mittlere Phononenfrequenz angesehen werden kann, bezeichnet ω_D im Debye-Modell die maximale Frequenz der parabolischen Zustandsdichte. Konsistenz zwischen beiden Modellen ergibt sich demnach durch die Bestimmung einer mittleren Debye-Frequenz durch Bildung des integralen Mittelwerts über die Zustandsdichte, d.h.

$$\begin{aligned} \langle \omega_{\text{Debye}} \rangle &= \frac{1}{\omega_D} \int_0^{\omega_D} d\omega D(\omega) \\ &\propto \frac{1}{\omega_D} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \\ &\propto \frac{1}{3} \cdot \omega_D^2 . \end{aligned} \quad (2.29)$$

Anmerkung

Das Debye-Modell bietet eine wesentlich konsistentere Beschreibung der mittleren quadratischen Auslenkung als Funktion der Gittertemperatur als das oben beschriebene klassische Modell eines einfachen harmonischen Oszillators. Letzteres wurde aufgrund seines häufigen Gebrauchs der Vollständigkeit halber erwähnt, findet jedoch in dieser Arbeit keine Anwendung. Abschließend bleiben dennoch einige wesentliche Punkte zu beachten.

Im Grenzfall niedriger Temperaturen und Frequenzen beschreibt das Debye-Modell die parabolische Zunahme der Zustandsdichte $D(\omega)$ realer Festkörper hinreichend genau. Im Bereich höherer Frequenzen treten jedoch markante Abweichungen zwischen Modell und Realität auf. Dies fällt z.B. insbesondere im Bereich von van-Hove-Singularitäten auf. Ursache dessen ist im Wesentlichen die Annahme einer linearen Dispersionsrelation $\omega(k)$

für alle akustischen Phononenzweige. Beiträge von optischen Phononenmoden werden in der Debye-Näherung hingegen vollständig vernachlässigt.

Der Debye-Waller Effekt wird häufig aufgrund seiner Einfachheit im Rahmen der adiabatischen, harmonischen Näherung beschrieben. Auch diese Näherung gilt nur im Bereich niedriger Temperaturen, da sich mit steigender Amplitude die tatsächliche Anharmonizität des Gitterpotentials bemerkbar macht [139, 224, 229]. Das hier vorgestellte Modell dient daher mehr als vereinfachte Möglichkeit zur Beschreibung von $I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k})$ bei niedrigen Temperaturen. Eine rein quantitative Analyse von $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ auf Grundlage von experimentellen Messdaten ist daher insbesondere in Bereichen von $T > \theta_D$ (insbesondere in der Elektronenbeugung aufgrund der Zunahme inelastischer Beugungsphänomene) mit Vorsicht zu betrachten.

Die Debye-Frequenz ist ein häufig vorkommender Parameter in der Festkörperphysik. Auch wenn das Debye-Modell den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität $c_V(T)$ von Festkörpern überraschend gut beschreibt, so ist die exakte physikalische Bedeutung von θ_D eher diffus und daher qualitativer Natur. Sie markiert die Grenze zwischen einer rein klassischen und einer quantenmechanischen Beschreibung der Gitterdynamik und ist damit ein Maß für die im Material vorkommenden Phononenfrequenzen.

2.2.3. Strukturfaktor $F(\Delta\mathbf{k})$

Der Strukturfaktor wird häufig auch als (dynamischer) Formfaktor bezeichnet. Während der Gitterfaktor $G(\Delta\mathbf{k})$ lediglich die Position und Breite der Beugungsreflexe infolge der reziproken Abbildung der Einheitszelle festlegt, wird die absolute Intensität eines Beugungsreflexes durch den Strukturfaktor der Kristallbasis bestimmt. $f(\Delta\mathbf{k})$ ist daher zum einen von den relativen Positionen \mathbf{u}_n^0 der individuellen Basisatome abhängig und zum anderen von deren Streuquerschnitt durch das Coulombfeld der Atomkerne.

$$F(\Delta\mathbf{k}) = \underbrace{\left| \int d\mathbf{R} V_n(\mathbf{R}) e^{i\Delta\mathbf{k}\mathbf{R}} \right|^2}_{|f(\Delta\mathbf{k})|^2} \sum_{n,m} e^{i\Delta\mathbf{k}\Delta\mathbf{u}_{nm}^0} \quad (2.30)$$

Das Integral gibt dabei das elastische Streuvermögen der Atome an und wird auch als Atomformfaktor $f(\Delta\mathbf{k})$ bezeichnet. Es ist die Fouriertransformierte der Atompotentialfunktion und ist ein Maß für die Stärke des Streuprozesses. Zu ihrer Berechnung werden die Wellenfunktionen und Energien der Atome häufig im Rahmen der Hartree-Fock Methode *ab-initio* bestimmt. In Ref. [43] wurde auf diese Weise der kinematische Streufaktor für Elemente mit Ordnungszahlen von $Z < 92$ sowohl für Röntgenstrahlen als auch Elektronen relativistisch berechnet. Abbildung 2.6 b) zeigt die Ergebnisse für $f(\theta)$ für Silizium als Funktion des Streuwinkels θ (vgl. Inset) bei einer Elektronenenergie von 30 keV. Die Ergebnisse der Hartree-Fock Näherung wurden dabei als Punkte

2. Strukturanalyse von Oberflächen

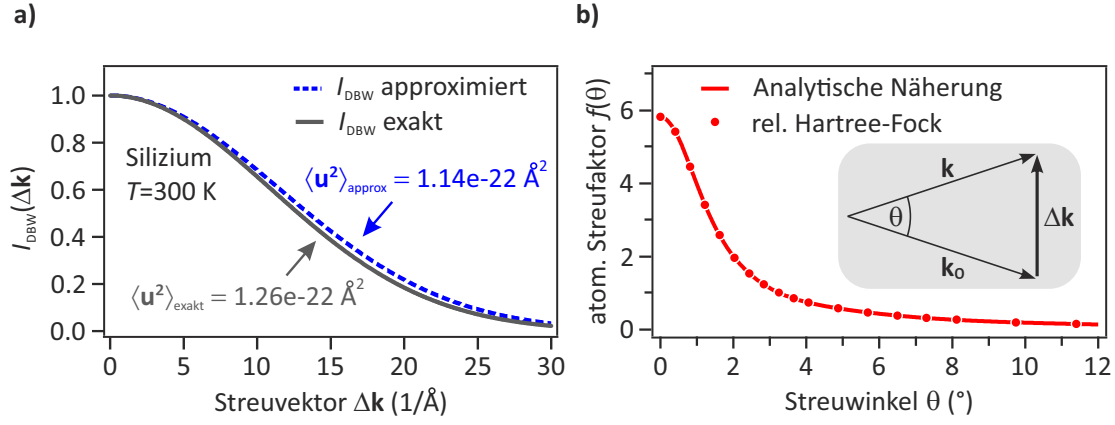


Abbildung 2.6.: a) Debye-Waller Faktor für Silizium als Funktion des Streuvektors bei $T = 300$ K und einer Volumen Debye-Temperatur von $\theta_D = 640$ K. Die mittlere quadratische Auslenkung wurde nach Gleichung 2.24 (blau, gestrichelt) sowie Gleichung 2.22 (grau) berechnet. b) Atomarer Streufaktor für 30 keV Elektronen als Funktion des Streuwinkels für Silizium, berechnet nach Ref. [43]. $f(\theta)$ hat ein ausgeprägtes Maximum für kleine Streuwinkel.

dargestellt. Diese Daten können weiterhin mithilfe der Funktion

$$f(\Delta \mathbf{k}) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \Delta \mathbf{k}^2) \quad (2.31)$$

angenähert werden [43]. Hierbei wird deutlich, dass $f(\theta)$ für kleine Streuwinkel ein ausgeprägtes Maximum besitzt. Dies hat z.B. zur Folge, dass in RHEED Geometrie ein Großteil der elastisch gestreuten Intensität bei niedrigen Streuwinkeln und damit im Bereich des 0. Laue-Kreises liegt. Diese stark asymmetrische Verteilung der Intensität als Funktion des Streuvektors wird durch den Debye-Waller Effekt zusätzlich verstärkt, wie Abbildung 2.6 a) zeigt.

Für viele Elemente liegt der Streufaktor wesentlich detaillierter für Röntgenstrahlen vor. Eine Umrechnung von $f^{\text{Xray}}(k)$ nach $f^{\text{el}}(k)$ für ein spezifisches Element mit der Ordnungszahl Z bietet die Mott-Bethe Formel:

$$f^{\text{el}}(k, Z) = \frac{me^2}{2\pi\hbar^2\epsilon_0} \left(\frac{Z - f^{\text{Xray}}(k, Z)}{k^2} \right). \quad (2.32)$$

Die Summe in Gleichung 2.30 ist ähnlich wie der Gitterfaktor $G(\Delta \mathbf{k})$ als Interferenzfunktion zu betrachten. Hierdurch wird der infolge von Wegunterschieden auftretenden Interferenz der an den einzelnen Basisatomen gestreuten Wellen berücksichtigt. Oder anders formuliert: nicht alle Gitterebenen tragen gleichwertig zur Beugung bei. Dieser Term ist somit trivialerweise abhängig von der Geometrie der Basis und wird im folgenden als $I_{\text{Basis}}(\Delta \mathbf{k})$ angegeben.

Zusammenfassung kinematische Streutheorie

Mithilfe der Gleichungen 2.13, 2.17 sowie 2.30 lässt sich Gleichung 2.11 nun aufschlussreicher formulieren:

$$I(\Delta\mathbf{k}) \propto \underbrace{N |f(\Delta\mathbf{k})|^2 (1 - e^{-2M})}_{\text{Hintergrundintensität}} + \underbrace{G(\Delta\mathbf{k}) I_{\text{DBW}}(T) I_{\text{Basis}}(\Delta\mathbf{k}) |f(\Delta\mathbf{k})|^2}_{\text{Reflexintensität}} \quad (2.33)$$

Das Beugungsbild setzt sich somit im Rahmen der kinematischen Näherung lediglich aus dem Hintergrund und den Reflexen zusammen.

Die Hintergrundintensität ist dabei durch $f(\Delta\mathbf{k})$ proportional zum Streuvektor. Ferner sorgt eine Zunahme der mittleren quadratischen Auslenkung $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ gemäß dem Debye-Waller Effekt für eine Umverteilung der Intensität von den Beugungsreflexen in den thermisch diffusen Untergrund mit steigender Gittertemperatur. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je niedriger die Debye-Temperatur der kristallinen Struktur ist.

Die Position der Beugungsreflexe wird bestimmt durch die Interferenzfunktion $G(\Delta\mathbf{k})$ des mathematischen Gitters. Deren Halbwertsbreite ist bei einer idealen Oberfläche invers proportional zur Anzahl der abgefragten Einheitszellen. Im Experiment ist dieser Wert limitiert durch die Kohärenzlänge der Elektronenquelle, d.h. durch denjenigen Bereich, in dem die gebeugten Elektronen kohärent miteinander interferieren. Die Intensität der Reflexe nimmt infolge des Debye-Waller Effekts mit zunehmender Temperatur ab. Der Faktor $I_{\text{Basis}}(\Delta\mathbf{k})$ beschreibt das relative Streuvermögen der unterschiedlichen Basisatome und deren Interferenzen.

Sind, wie in einem konventionellen LEED Aufbau, die Elektronenenergien niedrig und die Einfallswinkel der Elektronen steil, so können Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Gitter vernachlässigt werden. Beugungsbilder können daher im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie in LEED Geometrie hinreichend genau erklärt werden. In einem RHEED Aufbau werden aufgrund der sehr flachen Einfallswinkel und hohen Elektronenenergien zusätzlich Beugungseigenschaften beobachtet. Hierzu zählen z.B. Doppelbeugung, Kikuchibänder, Oberflächenresonanzen etc. Diese werden im folgenden Kapitel kurz erläutert.

2.2.4. Dynamische Beugungseffekte in RHEED Geometrie

Anders als in der niederenergetischen Beugung (LEED) ist die Wechselwirkung zwischen hochenergetischen Elektronen und dem Kristallpotential nicht vernachlässigbar. Ursache hierfür ist unter anderem die hohe Aufenthaltsdauer der Elektronen im Kristall aufgrund des Anstiegs der mittleren freien Weglänge. Für eine korrekte Beschreibung der Elektronenbeugung muss die Schrödinger-Gleichung in Gleichung 2.5 um einen Wechsel-

2. Strukturanalyse von Oberflächen

wirkungshamiltonian der Form

$$H_{\text{WW}} = \sum_i \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_{\text{e,crys.}}^i|} - \sum_j \frac{Z_{\text{atom}} e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_{\text{atom}}^j|} \quad (2.34)$$

erweitert werden. Dabei beschreibt die erste Summe eine Wechselwirkung der einfallenden Elektronen an der Stelle \mathbf{r}_e mit dem i -ten Elektron des Kristalls bei $\mathbf{r}_{\text{e,crys.}}^i$. Die zweite Summe hingegen beschreibt die Interaktion mit dem Kern des j -ten Atoms bei $\mathbf{r}_{\text{atom}}^j$. Ohne eine numerische Approximation dieser Wechselwirkungsterme im Rahmen der dynamischen Streutheorie lässt sich die quantitative Geometrie eines RHEED Beugungsbilds nicht exakt erklären. Da die jeweiligen Lösungen jedoch äußerst komplex und keineswegs universell sind, werden im Folgenden zwar einige Beugungsphänomene phänomenologisch erwähnt, jedoch (abgesehen von Oberflächenresonanzen) nicht berechnet. Primäre Ursache für die inelastische Streuung von Elektronen sind Wechselwirkungsprozesse, also im überwiegenden Fall Energieverlustprozesse mit Oberflächenplasmonen, Volumenplasmonen und Phononen. Möglich sind außerdem Interbandübergänge, Ionisation, Mehrfachstreuung sowie Dipolstreuung.

Streuung an Plasmonen

Die Anregung kollektiver Oszillationen des Elektronensystems ist der wesentliche inelastische Streuprozess in der Elektronenbeugung. Plasmonenanregungen können grundsätzlich in jedem Material mit freien oder schwach gebundenen Elektronen auftreten, sind von Natur aus jedoch am stärksten in Metallen. Typische Energien liegen dabei materialspezifisch im Bereich von 1-25 eV. In Abhängigkeit von der Anzahl der Plasmonenanregungen können daher die gestreuten Elektronen Energieverluste von 100 eV und mehr erleiden. Aufgrund ihrer geringeren Energien lässt sich der Anteil inelastisch gestreuter Elektronen durch Anlegen eines Gegenfeldes effektiv reduzieren (s. z.B. [92, 93, 199, 234]). Nakahara *et al.* [152] konnten mithilfe von *electron energy loss spectra* (EELS) den Prozess der Plasmonenanregung für ein energieaufgelöstes RHEED für die Si(111)(7 × 7)-Oberfläche aufschlüsseln. Das EELS Spektrum setzte sich dabei aus mehreren Maxima (*Peaks*) bei Verlustenergien von 0-60 eV zusammen, welche jeweils der (Mehrfach)-Anregung von Oberflächen- und Volumenplasmonen zugeschrieben werden konnten. Durch Messungen bei verschiedenen Winkeln fanden sie zudem heraus, dass die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines Volumenplasmons weitestgehend unabhängig von dem Einfallswinkel θ der Elektronen ist. Die Anzahl der Oberflächenplasmonenanregungen hingegen nahm mit abnehmendem Einfallswinkel θ signifikant zu, was durch Brechungseffekte in oberflächennahe Regionen erklärt wurde. Generell lässt sich damit sagen, dass eine Verringerung des Einfallswinkels zu einem Anstieg der Plasmonenan-

regung aufgrund höherer Aufenthaltsdauern der Elektronen im Kristall führt. Mithilfe eines SPA-RHEEDs (SPA = spot profile analysis) konnten Müller *et al.* [151] außerdem die signifikante Verbreiterung von Beugungsreflexen aufgrund von Plasmonenanregungen und Interbandübergängen auf der Si(111)-Oberfläche nachweisen.

Streuung an Phononen

Im Gegensatz zur Plasmonenstreuung ist der Energieverlust infolge von inelastischer Wechselwirkung mit Phononen vergleichsweise gering. Typische Phononenfrequenzen liegen im Bereich von einigen THz, woraus sich Energien im meV-Bereich ergeben. Der Impulsübertrag infolge des Streuprozesses liegt dabei in der Größenordnung reziproker Gittervektoren. Die Phononenstreuung hat daher eher einen Einfluss auf den diffusen Untergrund insofern, als dass Intensität aus definierten Beugungsreflexen diffus um diese herum gestreut wird. Dieser Untergrund wird auch als thermisch diffuser Untergrund bezeichnet, da die Anzahl an besetzten Phononenzuständen gemäß der Bose-Einstein Statistik mit der Temperatur zunimmt. Ein Anstieg der Gittertemperatur bei gleichbleibender Oberflächenmorphologie äußert sich daher im Beugungsbild immer durch einen Anstieg der Intensität des diffusen Untergrundes.

Oberflächenresonanzen, Kikuchi-Linien

Grundvoraussetzung für die Entstehung von Kikuchi-Linien ist eine lange Aufenthaltsdauer von Elektronen im Potential eines Kristalls. Diese begünstigt das Auftreten eines inkohärenten, meist inelastischen Streuprozesses. Dabei werden die Elektronen diffus gestreut, wie in Abbildung 2.7 1) schematisch gezeigt. Der Wortbedeutung nach bleibt die ursprüngliche Richtung aufgrund des Energieverlusts *a priori* nicht vollständig erhalten. Die neue Richtungsverteilung ist dennoch anisotrop. Die Elektronen wirken nun als punktuelle Quelle innerhalb des Kristalls. In Abhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung erfüllen sie hierbei für eine spezielle Schar von Gitterebenen die Laue-Bedingung. Nachdem die Elektronen also zunächst anisotrop diffus gestreut wurden,

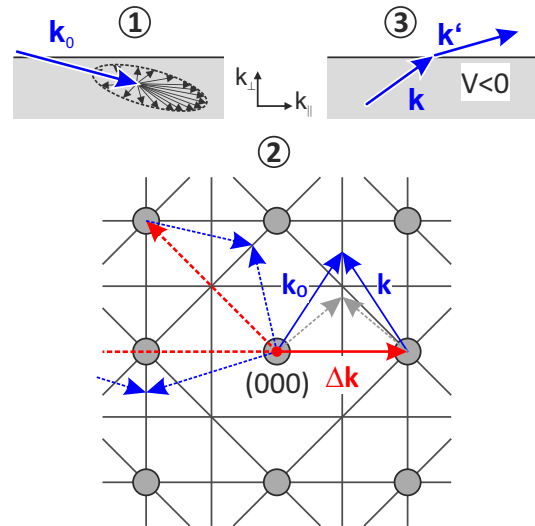


Abbildung 2.7.: Entstehung der Kikuchi-Linien. 1) Elektronen werden inelastisch gestreut. 2) Brillouin-Zonen erfüllen Laue-Bedingung. 3) Elektronen werden aufgrund des Kristallpotentials gebrochen.

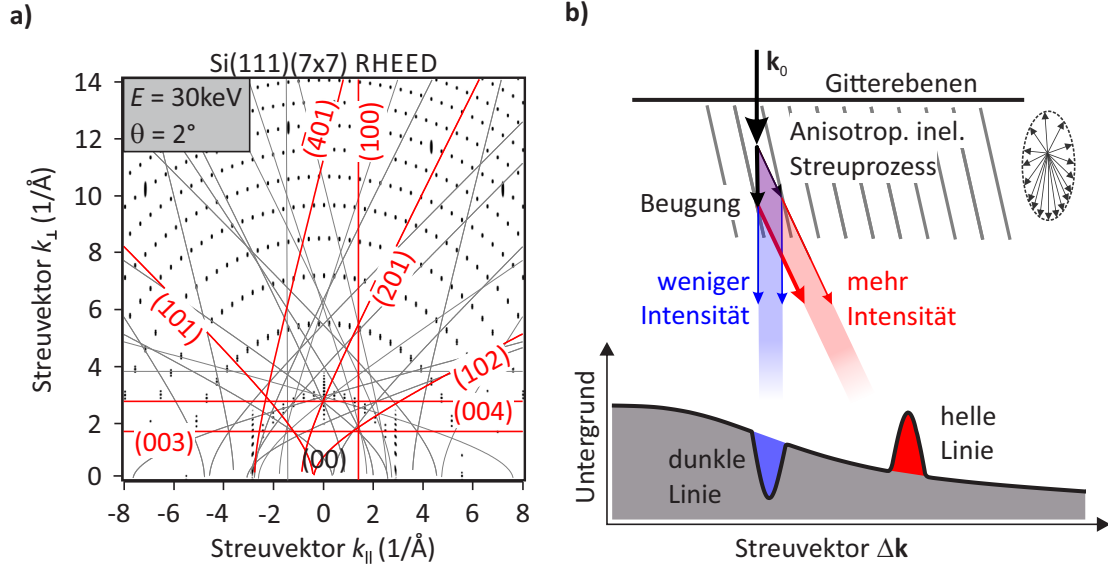


Abbildung 2.8.: a) Beugungsbild aus Abb. 2.2 b) mit einer Auswahl verschiedener excess lines für Si(111) nach Gleichung 2.39. Hierzu wurde nach Pennington *et al.* ein inneres Potential von $V_{\text{Si}(111)} = -12.6 \text{ eV}$ angenommen [168]. b) Schematische Erklärung zur paarweisen Existenz einer excess (rot) und deficit line (blau) im diffusen Untergrund, nach Ref. [95].

unterliegen sie im nächsten elastischen Streuprozess ($k_0 = k$) der Laue-Gleichung

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_G \Leftrightarrow \mathbf{k}_0 \mathbf{k}_G = \frac{k_G^2}{2}. \quad (2.35)$$

Dieser Zusammenhang wurde in Abbildung 2.7 2) analog zum Konzept der Ewaldkugel schematisch dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die Laue-Bedingung nur an den Grenzen der Brillouinzonen erfüllt ist, wenn \mathbf{k}_0 am (000)-Punkt aufgehängt wird. Treten die gebeugten Elektronen nun aus dem Kristall aus, so werden sie aufgrund des Kristallpotentials V gebrochen. Der Anteil des Wellenvektors parallel zur Oberfläche \mathbf{k}_{\parallel} bleibt dabei erhalten, während für \mathbf{k}_{\perp} gilt:

$$\mathbf{k}_{\perp} = \sqrt{\mathbf{k}_{\perp 0}^2 + \frac{2m_e}{\hbar^2} V}. \quad (2.36)$$

Anhand von Gleichung 2.35 kann nun der Verlauf $k_{\perp 0}(k_{\parallel})$ jeder Kikuchi-Linie berechnet werden. Dazu werden die reziproken Gittervektoren der Ebenen \mathbf{k}_G durch die Millerschen Indizes hkl und die jeweiligen Gitterkonstanten \mathbf{a}_i beschrieben.

$$\mathbf{k}_G = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3 \quad (2.37)$$

Zusammen mit

$$\mathbf{k}_{\parallel} \mathbf{k}_G + \mathbf{k}_{\perp} \mathbf{k}_G = \frac{k_G}{2} \quad (2.38)$$

ergibt mit $\mathbf{k}_\perp \parallel \mathbf{a}_3$ eine einfache Umformung

$$k_{\perp 0}(k_\parallel, h, k, l) = \sqrt{\frac{2h^2a_1^2 + 2k^2a_2^2 + 2l^2a_3^2 - k_{\parallel,1}ha_1 - k_{\parallel,2}ka_2}{2la_3}} - \frac{2m_e}{\hbar^2}V. \quad (2.39)$$

Die Position der Kikuchi-Linien ist also unabhängig von der ursprünglichen Einfallsgeometrie des Elektronenstrahls. Nach obiger Gleichung wurden einzelne niedrigindizierte Kikuchi-Linien für die Si(111)-Oberfläche berechnet und in Abb. 2.8 a) aufgetragen. Hierbei wurde für das innere Potential nach Pennington *et al.* ein Wert von $V_{\text{Si}(111)} = -12.6$ eV angenommen [168]. Der Hintergrund zeigt das berechnete Beugungsbild aus Abb. 2.2 b). Bei bekannter Streugeometrie lässt sich so über die Lage der Kikuchi-Linien einerseits eine präzise Kristallorientierung sowie andererseits das innere Potential des Kristalls bestimmen.

Zu jeder Kikuchi-Linie, die als schmaler paraboloider Streifen einer Intensitätsüberhöhung erkennbar ist (sog. *excess line*), existiert zusätzlich eine entsprechende „dunkle“ Linie (sog. *deficit line*) im diffusen Untergrund. Die paarweise Existenz beider Linien kann anhand von Abb. 2.8 b) leicht nachvollzogen werden. Trifft ein Elektronenstrahl \mathbf{k}_0 auf einen Kristall, so werden — wie bereits beschrieben — einige Elektronen inkohärent gestreut. Die Richtungsverteilung dieser Elektronen ist stark anisotrop, d.h. vorwärts gerichtet. Würden diese Elektronen nicht weiter gebeugt, so führte dies zu einem kontinuierlichen, anisotropen Untergrund. Einige gestreute Elektronen treffen jedoch im „richtigen“ Braggwinkel auf die Gitterebenen und erfüllen so die Bedingung für konstruktive Interferenz. Betrachtet man nun, wie dargestellt, zwei Teilstrahlen, wobei einer die Ursprungsrichtung behält (schwarz, dick), und der andere unter einem bestimmten Winkel abgelenkt wird (schwarz, dünn), so ist die Wahrscheinlichkeit für die jeweiligen Richtungen unterschiedlich. Dies wurde in obiger Abbildung durch unterschiedliche Pfeildicken suggeriert. Derjenige Strahl, der die ursprüngliche Richtung beibehält und daher am intensivitätsstärksten ist, trifft nun auf eine Gitterebene und wird infolge von Beugung parallel zum ursprünglichen schwachen Strahl nach rechts abgelenkt. Analog dazu verhält sich der anfängliche schwache Strahl. Die Intensität im Spektrum des diffusen Untergrundes wird somit innerhalb kleiner Winkelbereiche umverteilt, sodass pro Gitterebene zwei Linien mit wechselseitiger Intensität entstehen.

2.3. Zeitaufgelöste Elektronenbeugung

Erst mit der Entwicklung von gepulsten Lasersystemen mit Pulsbreiten im Piko- bis Femtosekundenbereich hat sich die faszinierende Möglichkeit ergeben, ultraschnelle Prozesse in Materie zu untersuchen. Grundlage ist dabei stets die Kombination einer etablierten experimentellen Untersuchungsmethode mit einem gepulsten Lasersystem in einem *Pump-Probe-Aufbau*. Eine unentbehrliche Komponente ist dabei ein Strahlteiler (Beamsplitter, BS), durch den der initiale Laserpuls des Lasersystems in zwei Teile mit fest definiertem Intensitätsverhältnis geteilt wird. Beide Pulse durchlaufen danach unterschiedliche Strahlwege mit einer exakt definierten Laufzeitdifferenz. Während einer der Pulse zur optischen Anregung der Probe genutzt wird, dient der jeweils andere hingegen zur Untersuchung spezifischer Materialparameter vor, während und nach der Anregung. Die dazu nötige Wegdifferenz zwischen beiden Strahlgängen wird üblicherweise mithilfe einer optomechanischen Verzögerungsstrecke (sog. *Delayline*) realisiert.

Zu den etablierten Untersuchungsmethoden zählen unter anderem beugende Methoden, da sie die Beobachtung der Kristallgitterdynamik auf atomarem Maßstab erlauben. Eine grobe Klassifizierung kann z.B. durch die Strahlungsart erfolgen, wobei sich hier im Wesentlichen die Röntgen- sowie Elektronenbeugung durchgesetzt haben. Durch die Variation verschiedenster Messparameter ergibt sich auch dabei wieder eine Vielzahl an Unterkategorien. So erlaubt die Elektronenbeugung z.B. eine Variation der Einfallsgometrie und der Elektronenenergie, wodurch sich das Anwendungsgebiet des jeweiligen Messaufbaus verschiebt. In der Transmissionselektronenbeugung (TED, *transmission electron diffraction*) treffen Elektronen unter hohen Energien und senkrechtem Einfall auf dünne, freistehende Kristallfilme. Da die Elektronen tief ins Kristallinnere eindringen, ergeben sich so Beugungsmuster, die im Wesentlichen die Periodizität des Volumens wiedergeben. Um hingegen sensitiv auf Strukturen der Oberflächen zu sein, muss im Umkehrschluss die mittlere Eindringtiefe der Elektronen in den Kristall begrenzt werden, was üblicherweise durch Verringerung der Energie und/oder des Einfallswinkels realisiert wird. Die Implementierung eines Beugungsexperiments in einen zeitaufgelösten Pump-Probe-Aufbau kann nur dann erfolgen, wenn das zeitliche Verhältnis zwischen Anregung und Abfrage der Probe gewahrt bleibt: die Struktur muss durch ultrakurze Elektronenpulse abgefragt werden. Diese werden typischerweise durch Photoemission in dünnen Metallfilmen [3, 79, 99] oder -spitzen [25, 175, 178, 200] durch Beleuchtung mit UV-Pulsen erzeugt. Solche Elektronenpulse unterliegen jedoch dem Effekt des *space charge broadenings*, d.h. durch die repulsive Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen verschmiert die zeitliche und räumliche Breite des Pulses. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je höher die Elektronendichte im Puls und je länger seine Propagationszeit ist. Daher eignen sich insbesondere hochenergetische Elektronen mit Energien von $> 10^4$ keV für die zeitaufgelöste Untersuchung struktureller Dynamik. Im Hinblick auf die Zeitauflösung ist die zeitliche und räumliche Verbreiterung der Elektronenpulse heutzutage der limitierende

Faktor. Zur Optimierung dieser haben sich im Wesentlichen zwei Konzepte erfolgreich durchgesetzt. Ein Konzept besteht trivialerweise darin, das Auseinanderlaufen des Elektronenpulses durch hohe Energien, wenige Elektronen und geringe Propagationszeiten zu verhindern. Diese Methode eignet sich insbesondere für die Untersuchung reversibler Prozesse, da hier die geringe Anzahl an Elektronen durch lange Integrationszeiten kompensiert werden kann. So gelangen in der Vergangenheit Zeitaufösungen im Bereich von etwa $\Delta\tau_{\text{res}} \approx 300$ fs für die Transmissionsbeugung [79]. Werden jedoch Probepulse mit einer hohen Dichte an Elektronen benötigt, wie z.B. zur Untersuchung einzelner Moleküle oder in *single-shot* Experimenten, so kann der verbreiterte Puls z.B. durch elektrische RF-Felder effektiv rekomprimiert werden [26, 191]. Ein solcher Aufbau wurde als erstes in Transmissionsbeugungsexperimenten in der Gruppe von R.J.Dwayne Miller realisiert [191], wobei mittlerweile Zeitaufösungen von $\Delta\tau_{\text{res}} \approx 300$ fs und weniger erreicht wurden [27, 149]. Ähnliche Kompressionsmethoden basieren z.B. auf photoinduzierten Kondensatorentladungen [48, 104, 106] oder spezielle Magnetfeldkonfigurationen [105]. Mit besonderem Fokus auf die in dieser Arbeit verwendete Apparatur beschreibt Kapitel 2.3.2 die Eigenschaften und Massnahmen zur Verbesserung der Zeitauflösung in der oberflächensensitiven Elektronenbeugung.

2.3.1. Der experimentelle Aufbau

Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau des zeitaufgelösten (*time-resolved*, tr) RHEED-Experiments (tr-RHEED). Das verwendete Lasersystem ist dabei ein modenkoppelter regenerativer Verstärkeraufbau der Firma Coherent (Modell *LEGEND*), welcher lt. Herstellerspezifikation Laserpulse mit einer zentralen Wellenlänge von $\lambda_0 = 800$ nm und einer Pulsbreite von $\Delta\tau_0 = 80$ fs erzeugt. Die Repetitionsrate liegt dabei bei 5 kHz. (Die wesentlichen Eigenschaften und Spezifikationen des Lasersystems werden in Anhang B vorgestellt). Die aus dem Verstärkersystem kommenden Laserpulse treffen zunächst auf einen T80:R20-Beamsplitter, wobei 80 % der initialen Intensität für den Pump-Puls sowie die restlichen 20 % für den Probe-Puls verwendet werden. Der Pump-Puls passiert im weiteren eine manuelle Verzögerungsstrecke, welche der statischen Anpassung der beiden Strahlwege dient, und wird schlussendlich mithilfe mehrerer dielektrischer Spiegel auf einen separaten Aufbau zur Verkippung der Pulsfronten gelenkt. Dieser Aufbau dient zur Überwindung des *velocity-mismatches* zwischen Anrege- und Abfragepuls auf der Probenoberfläche. Wesentliche Merkmale werden in Kapitel 2.3.2 vorgestellt. Teil dieses Aufbaus ist außerdem eine elektrisch ansteuerbare Blende (sog. *Shutter*), der die programmgesteuerte Aufnahme von Beugungsbildern mit und ohne Anregung erlaubt, sowie ein $\lambda/2$ -Plättchen zur Anpassung der Pumpfluenz (s. Anhang B.3).

Die notwendige Puls-Charakterisierung erfolgt über ein *second harmonic generation frequency resolved optical gating* (SHG-FROG), in den zu Beginn des Probe-Pulswegs mithilfe eines weiteren T50:R50-Beamsplitters ein Teil der Intensität eingekoppelt wird.

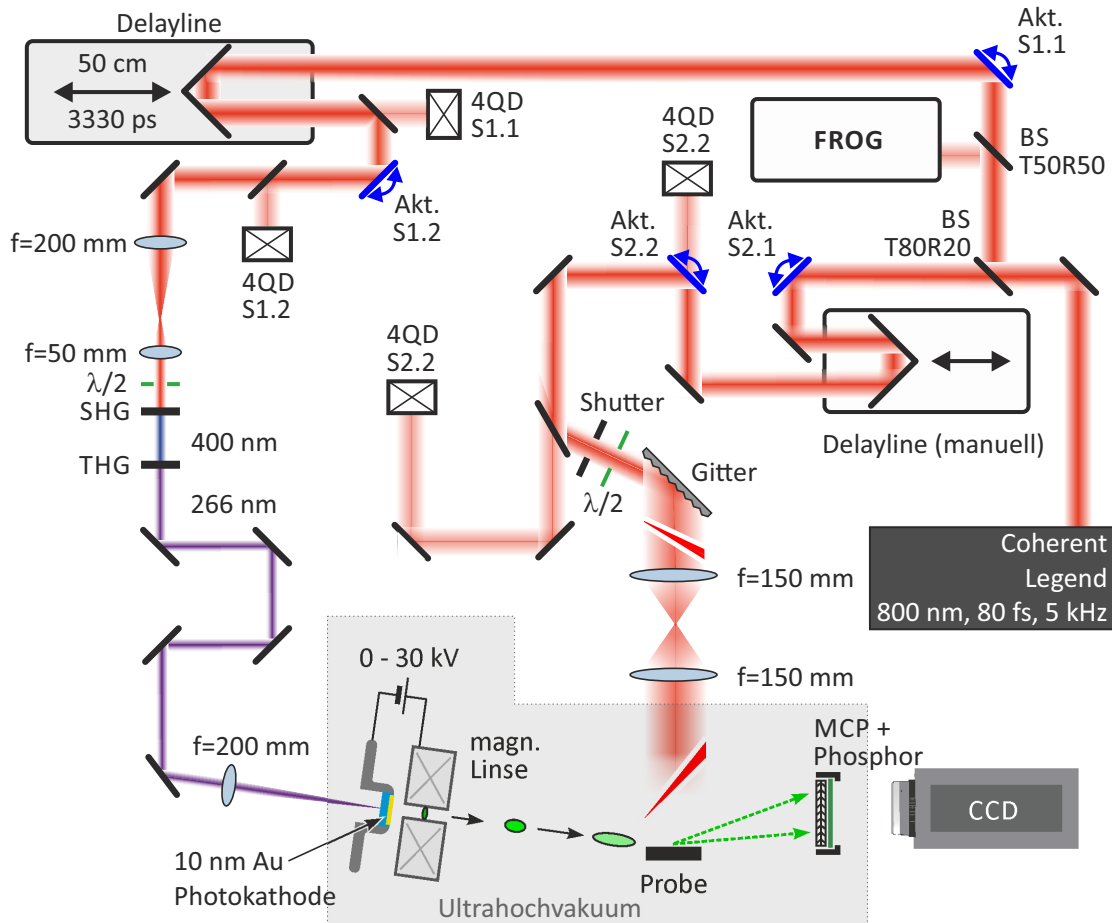


Abbildung 2.9.: Schematischer Aufbau des Pump-Probe-Experiments in RHEED-Geometrie.

Die Funktionsweise eines FROGs und die zugehörige Pulscharakterisierung des initialen Laserpulses werden in Kapitel B.2 beschrieben. Im weiteren Verlauf des Probe-Pulsweges steht eine optomechanische Verzögerungsstrecke (sog. *Delayline*) mit Retroreflektor, über die die exakte Laufzeitdifferenz zwischen dem Pump- und Probe-Ereignis eingestellt wird. Sie hat einen Verfahrweg von 50 cm, was maximal einstellbare Laufzeitunterschiede von ca. 3300 ps ergibt. Aufgrund des relativ großen Verfahrwegs ist die Verwendung eines goldbeschichteten Retroreflektors überaus hilfreich, da hierbei einfallende Laserpulse unabhängig von der Position des Reflektors parallel zur ursprünglichen Richtung reflektiert werden. Nach Passieren der Verzögerungsstrecke wird der Querschnitt des Laserpulses mithilfe eines 4:1-Linsenteleskops verringert um so die zwei nachfolgenden $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$ -Kristalle (BBO) möglichst effektiv auszuleuchten. Diese beiden nichtlinearen Kristalle verdreifachen die Frequenz des Laserpulses, d.h. seine Wellenlänge liegt nun mit $\lambda_{\text{THG}} = 266 \text{ nm}$ im UV-Bereich. Der Laserpuls wird dann über mehrere Spiegel auf eine in der Elektronenkanone installierte Au/W/ Al_2O_3 -Photokathode fokussiert. Die Energie des Probepulses von 4.66 eV ist dabei notwendig um die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem 10 nm dünnen Goldfilm zu überwinden [99]. Die Elektronen werden nun durch

ein hohes statisches elektrisches Feld auf eine Energie von 30 keV beschleunigt, mithilfe einer magnetischen Linse fokussiert und unter streifendem Einfall auf die Probe gelenkt. Eine zusätzliche Ablenkeinheit ermöglicht außerdem das horizontale und vertikale Verfahren der Elektronenpulse (nicht dargestellt in Abb. 2.9). Die grundlegenden optischen Eigenschaften der Elektronenkanone werden in Anhang A vorgestellt. Die Elektronenpulse werden im weiteren Verlauf an den periodischen Strukturen der Kristalloberfläche in Vorwärtsrichtung gebeugt. Das resultierende Beugungsbild wird dann mithilfe einer 40 mm Mikrokanalplatte (MCP, *microchannel plate*) durch Sekundärelektronenvervielfachung verstärkt. Ein zusätzlicher Phosphor-Fluoreszenz-Leuchtschirm visualisiert das verstärkte Beugungsmuster. Dieses wird dann mithilfe einer 14bit CCD-Kamera (Modell *PCO.1600*, PCO) digitalisiert. Die maximale Auflösung der Kamera beträgt 1600x1200 Pixel. Durch eine Kühlung auf -50°C relativ zur Umgebungstemperatur ist diese Kamera besonders rauscharm und daher insbesondere für Niedriglichtaufnahmen geeignet. Die Belichtungszeiten reichen von 500 ns bis 49 Tagen.

Wie in Abb. 2.9 dargestellt, befindet sich die Probe, ebenso wie wesentliche Teile der Elektronenerzeugung und Detektion, unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (grau unterlegt) bei einem typischen Druck von $p = 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der Probenhalter ist dabei an einem LHe-Kryostaten befestigt, wodurch variable Proben Temperaturen im Bereich von 20 K bis hin zum Schmelzpunkt des Siliziumsubstrats durch Direktstromheizung ermöglicht werden. Bis Temperaturen von 400 K erfolgt die Temperaturmessung dabei nach der Vier-Punkt-Methode mithilfe eines PT-100 Widerstandes am Probenhalter (vgl. Abb. B.5) und eines Rh/Fe-Widerstandes am Kaltkopf. Sie wird mithilfe eines Temperaturcontrollers (Modell *TM 350*, Lakeshore) vollautomatisch ausgelesen und bei Bedarf durch eine programmgesteuerte PID-Logik reguliert. Temperaturen von $T > 570$ K werden hingegen über ein IR-Pyrometer (Modell *Impac IGA12*, LumaSense) ausgelesen. Ein 5-Achsen Manipulator erlaubt die translatorische Bewegung der Probe in alle drei Raumrichtungen. In horizontaler Richtung geschieht dies über einen xy-Tisch mit einem Hub von ± 12.5 mm sowie in vertikaler Richtung mit einer Lineardurchführung mit einem Hub von 200 mm. Drehungen um die vertikale Achse werden durch eine zweistufig differentiell gepumpte Drehdurchführung mit einer 2 l/s-Mini-Ionengetterpumpe realisiert. Zusätzlich können leichte Verkippungen des Probenhalters um die horizontale Achse (sog. *tilt*) durch eine Drehdurchführung mit Umlenkvorrichtung durchgeführt werden. Vor der Probenhalterung befinden sich zwei Verdampfer, die eine *in-situ* Präparation der Oberflächen in Messposition durch Molekularstrahlepitaxie ermöglichen (näheres zur Probenpräparation ist in Anhang C zu finden).

Oberhalb der RHEED-Messebene befindet als alternatives Instrument zur statischen Oberflächencharakterisierung ein LEED (Modell *ErLEED*, Specs) mit Vier-Gitter-Optik und Leuchtschirm. Das Ultrahochvakuum wird durch eine Turbomolekularpumpe (Modell *TMU 521*, Pfeiffer Vacuum, Saugleistung: 521 l/s N_2) mit angeschlossener Drehschie-

2. Strukturanalyse von Oberflächen

berpumpe mit Zeolithfalle und einer Ionengetterpumpe (Saugleistung: 240 l/s N₂) mit Ti-Sublimator erreicht. Zusätzlich ist eine weitere Sorptionspumpe (Modell *CapaciTorr D 400-2*, SAES Getters) verbaut. Die weitere Ausstattung der UHV-Kammer besteht aus einem Massenspektrometer (Modell *Quadstar 422*, Balzer) zur Analyse des Restgases und einer Bayard-Alpert Druckmessröhre.

2.3.2. Die Zeitauflösung

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Aspekte zur Zeitauflösung des tr-RHEED Aufbaus beschrieben. Sie setzt die untere Grenze für die experimentell mögliche Auflösung, Analyse und Interpretation von zeitabhängigen Prozessen. Im Falle des tr-RHEEDs tragen unterschiedliche Faktoren zu einer Limitierung der Zeitauflösung bei. Diese sind:

1. Während der Pumpimpuls die Probe mit Lichtgeschwindigkeit c_0 anregt, beträgt die Geschwindigkeit des Elektronenpulses bei einer kinetischen Energie von 30 keV etwa $c_0/3$. Die zeitliche Differenz zwischen Anregung und Abfrage des Zustands über die gesamte Probenbreite wird *velocity mismatch* genannt. Aufgrund des streifenden Einfalls des Elektronenpulses ergibt sich so eine Laufzeitdifferenz $\Delta\tau_{\text{VM}}$, die das zeitliche Profil $\chi_{\text{VM}}(t)$ des *velocity mismatch*-Effekts bestimmt.
2. Coulomb-Wechselwirkung und Vakuumdispersion führen zu einem Auseinanderdriften des Elektronenpulses und damit zu einem zeitabhängigen Profil $\chi_{\text{EP}}(t)$ mit einer charakteristischen Breite von $\Delta\tau_{\text{EP}}$.
3. Die optische Anregung der Probe kann aufgrund des Zeit-Bandbreite Produkts (s. Gln. B.1) niemals instantan erfolgen, sondern immer nur innerhalb des endlichen zeitlichen Profils $\chi_{\text{PP}}(t)$ des Pumpimpulses.

Der *velocity mismatch*-Effekt, sowie die zeitliche Verbreiterung des Elektronenpulses und des Pumpimpulses haben einen direkten Einfluss auf das Messsignal $I(t)$. Es bestimmt sich aus der schrittweisen Faltung der idealisierten Antwortfunktion $I_{\text{id}}(t)$ des Systems mit den jeweiligen instrumentell bedingten zeitlichen Profilen des Pumpimpulses $\chi_{\text{PP}}(t)$, des Elektronenpulses $\chi_{\text{EP}}(t)$ sowie des *velocity-mismatch* Effekts $\chi_{\text{VM}}(t)$ gemäß

$$\begin{aligned} I(t) &= [[\chi_{\text{PP}}(t) * I_{\text{id}}(t)] * \chi_{\text{EP}}(t)] * \chi_{\text{VM}}(t) \\ &= \underbrace{[\chi_{\text{PP}}(t) * \chi_{\text{EP}}(t) * \chi_{\text{VM}}(t)]}_{\text{TIRF}} * I_{\text{id}}(t) . \end{aligned} \quad (2.40)$$

Der erste Term definiert dabei die Zeitauflösung des Experiments. Er wird im folgenden als *TIRF* (*temporal instrumental response function*) bezeichnet.

Die zeitliche Profil der Laufzeitdifferenz $\Delta\tau_{\text{VM}}$ ist näherungsweise durch eine Rechteck-

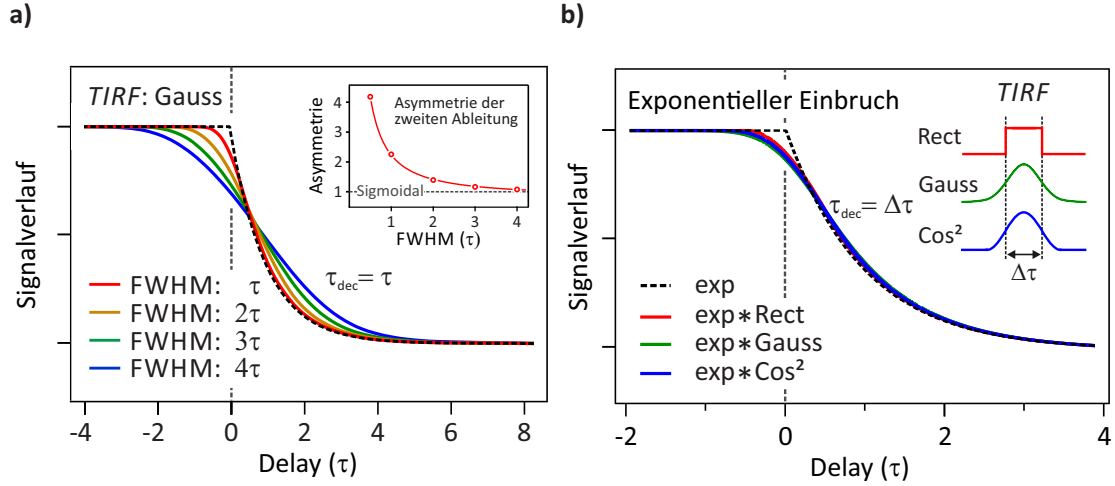


Abbildung 2.10.: a) Einfluss der endlichen Zeitauflösung auf einen Signalverlauf, der durch eine sprunghafte exponentielle Abnahme der Intensität beschrieben wird. Als *TIRF* wurde dabei eine Gaussfunktion gewählt. Ist die Zeitauflösung sehr viel geringer als die exponentielle Abklingkonstante, d.h. ist $\Delta\tau \ll \tau_{\text{dec}}$, so kann die eigentliche physikalische Antwort des Systems aufgrund des symmetrischen s-förmigen Verlaufs nicht mehr hinreichend genau beobachtet werden. b) Der eigentliche Signalverlauf im Experiment ist weitestgehend unabhängig von dem tatsächlichen Profil der *TIRF*.

funktion der Form

$$\chi_{\text{VM}}(t) = \begin{cases} A_{\text{VM}} & \text{für } -\Delta\tau_{\text{VM}}/2 \leq t \leq \Delta\tau_{\text{VM}}/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.41)$$

gegeben. $\Delta\tau_{\text{VM}}$ bestimmt sich aus der Differenz der Gln. 2.46 und 2.47 und wird in Kap. 2.3.2 beschrieben. Elektronen- und Laserpuls hingegen werden üblicherweise durch gaussförmige Profile der Form

$$\chi_{\text{nP}}(t) = A_{\text{nP}} \exp\left(-\frac{t^2}{w_{\text{nP}}^2}\right) \quad (2.42)$$

beschrieben. In allen drei Fällen bezeichnet A_{nP} einen Normierungsparameter, der durch die Bedingung $\int dt \chi_{\text{mn}}(t) = 1$ definiert ist.

Durch Schrägstellung der Anregungspulsfronten lässt sich der Effekt des *velocity mismatch* effektiv reduzieren, wie der nächstfolgende Abschnitt 2.3.2 erläutert. Da dann $\Delta\tau_{\text{VM}} \approx 0$ gilt, ist die *TIRF* in diesem Fall nur noch durch die Gewichtung des Elektronen- mit dem Pumpprofil definiert. Haben diese jeweils die Breite w_{nP} , so ergibt sich gem.

2. Strukturanalyse von Oberflächen

Gln. 2.42 für die *TIRF*

$$\begin{aligned} TIRF(t) &= A_{EP} A_{PP} \int_{\mathbb{R}} d\epsilon \exp \left[-\frac{\epsilon^2}{w_{EP}^2} \right] \exp \left[-\frac{(t-\epsilon)^2}{w_{PP}^2} \right] \\ &\propto \exp \left[-\frac{t^2}{w_{EP}^2 + w_{PP}^2} \right] \end{aligned} \quad (2.43)$$

erneut eine Normalverteilung. Die jeweiligen Halbwertsbreiten berechnen sich hierbei nach $\Delta\tau = w\sqrt{4\ln(2)}$, sodass sich die Zeitauflösung des Experiments $\Delta\tau_{\text{res}}$ aus

$$\Delta\tau_{\text{res}} = \sqrt{\Delta\tau_{EP}^2 + \Delta\tau_{PP}^2} . \quad (2.44)$$

ergibt.

Abbildung 2.10 a) zeigt exemplarisch den Einfluss einer endlichen Zeitauflösung auf ein transientes Intensitätssignal, das zum Zeitpunkt $t = 0$ exponentiell mit der Zeitkonstante τ_{dec} abfällt (gestrichelt). Als Faltungsterm wurde hierbei eine Gaussfunktion verwendet, wobei die Halbwertsbreite $\Delta\tau_{\text{res}}$ bis zum vierfachen der Abfallszeitkonstante variiert wurde. Wie man erkennt, sorgt die Faltung für ein Aufweichen des sprunghaften Intensitätseinbruchs bei $t = 0$. Weiterhin ändert sich das Einbruchverhalten insofern, als dass der Signalverlauf für größere Halbwertsbreiten der Gaussfunktion deutlich verlangsamt einbricht. Ab einem gewissen Punkt wird dann der Verlauf des Intensitätssignal fast vollständig durch die Zeitauflösung bestimmt, sodass $t = 0$ eine vertikale Symmetrieachse darstellt. Das Inset in Abb. 2.10 a) verdeutlicht die Asymmetrie des Signalverlaufs als Funktion der Halbwertsbreite der Gaussfunktion anhand der zweiten Ableitung von $I(t)$. Ab etwa $\Delta\tau_{\text{res}} \approx 3\tau_{\text{dec}}$ kann die Kurve von einem sigmoidalen Verlauf nicht mehr eindeutig unterschieden werden.

Für $\Delta\tau_{VM} \neq 0$ wird die *TIRF* nur im Grenzfall $\Delta\tau_{VM} \lesssim \Delta\tau_{\text{res}}$ hinreichend genau durch eine Gaussfunktion beschrieben. Falls hingegen $\Delta\tau_{VM}$ sehr viel größer als die zeitlichen Breiten des Elektronen- und Pumpimpulses ist, so nimmt das resultierende Profil der *TIRF* mehr und mehr den Verlauf einer Rechteckfunktion an. In diesem Fall gilt näherungsweise $\Delta\tau_{\text{res}} \approx \Delta\tau_{VM}$. Dabei lässt sich zeigen, dass unterschiedliche Profilformen der Zeitauflösung zu sehr ähnlichen Signalverläufen des Experiments führen. Zur Verdeutlichung wurde hierzu der exponentielle Verlauf aus Abbildungsteil a) mit einer Rechteck-, Gauss- und einer quadratischen Kosinusfunktion der Breite $\Delta\tau = \tau_{\text{dec}}$ gefaltet und das Ergebnis in b) aufgetragen. Wie hierbei deutlich wird, modifizieren alle drei Funktionen den Signalverlauf um $t \approx 0$ in vergleichbarer Weise. Ohne explizite geometrische Kenntnis der einzelnen zeitlichen Profile $\chi(t)$ kann die tatsächliche Zeitauflösung des experimentellen Aufbaus somit bei einem exponentiellen Einbruch in guter Näherung

durch eine Funktion der Form

$$I(t) = \int_{\mathbb{R}} d\epsilon \left(A_{\text{norm}} \exp \left[-\frac{\epsilon^2}{w^2} \right] \right) \begin{cases} \Delta I \exp \left[\frac{(t-\epsilon)^2}{\tau_{\text{dec}}^2} \right] + I_0 & \text{für } t \geq 0 \\ I_0 & \text{für } t < 0 \end{cases} \quad (2.45)$$

mit gaußförmiger *TIRF* bestimmt werden. Dabei sind die Zeitauflösung $\Delta\tau = w\sqrt{4\ln(2)}$, der Intensitätseinbruch ΔI vom Startwert I_0 sowie die exponentielle Abklingkonstante τ_{dec} freie Anpassungsparameter.

Im folgenden Unterkapitel wird die Grundidee zum Aufbau zur Schrägstellung der Pulsfronten kurz beschrieben. Darauf folgt in Kapitel 2.3.2 eine Diskussion zur Dynamik und Verbreiterung des Elektronenpulses als Funktion der Elektronenzahl und Wegstrecke. Im letzten Teil dieses Kapitels wird die zeitliche Auflösung des tr-RHEED Aufbaus charakterisiert.

Schrägstellung der Pulsfronten

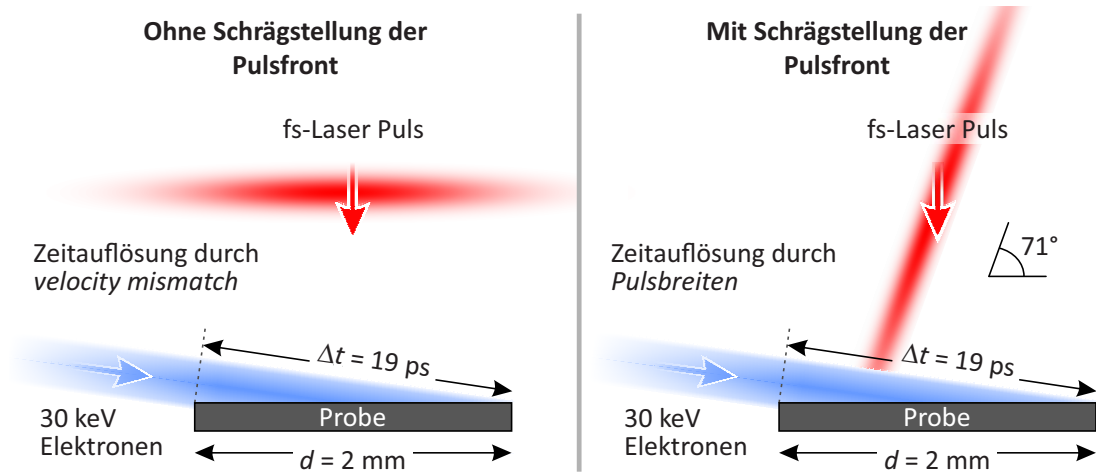


Abbildung 2.11.: Links: Der Pumpuls regt die Probenoberfläche unter senkrechtem Einfall innerhalb der Pulsdauer von τ_{pump} an. Elektronen mit einer Energie von 30 keV fragen daraufhin unter streifendem Einfall die Oberfläche mit einer Geschwindigkeit von $c_0/3$ ab. Bei einer typischen Probenbreite von $d = 2 \text{ mm}$ benötigen sie dafür etwa $\Delta t = 19 \text{ ps}$. Die relative Zeit zwischen Anregung und Abfrage lässt sich daher nur innerhalb eines festen Intervalls von 19 ps definieren. Rechts: Durch Schrägstellen der Pumpulsfront um einen Winkel von 71° entsteht eine feste Korrelation zwischen Anregungs- und Abfragezeitpunkt über die gesamte Oberfläche. Die Zeitauflösung wird nun nicht mehr durch das *velocity mismatch* dominiert.

Der Effekt des *velocity mismatch* wird in Abbildung 2.11 (links) schematisch dargestellt. Im Pump-Probe Experiment wird die Probenoberfläche zunächst durch einen Laserpuls angeregt und der Zustand der Oberfläche nach einem wohldefinierten zeitlichen Abstand durch den Elektronenpuls abgefragt. Wie im linken Schaubild angedeutet,

2. Strukturanalyse von Oberflächen

ist die Pulsfront des Pumplasers im Standardaufbau parallel zur Oberfläche. Infolgedessen wird jeder Bereich der Probe zeitgleich angeregt. Der Abfragepuls hingegen trifft die Probe streifend, sodass der vordere Teil der Oberfläche früher abgefragt wird als der hintere. Für kleine Einfallswinkel ist die Probezeit t_{probe} im nichtrelativistischen Fall proportional zur Probenbreite d :

$$t_{\text{probe}} \approx \sqrt{\frac{m_e}{2E}} d. \quad (2.46)$$

Im Gegensatz dazu ist die Anregungszeit t_{pump} gegeben durch den Winkel γ der Pumpulsfront relativ zur Oberfläche

$$t_{\text{pump}} = \frac{\tan(\gamma) d}{c_0} \quad (2.47)$$

Ohne Modifikation des experimentellen Aufbaus (d.h. $\gamma = 0^\circ$), folgt aus einer Elektronenenergie von $E = 30$ keV und einer typischen Probenbreite von $d = 2$ mm eine Laufzeitdifferenz von $\Delta\tau_{\text{VM}} = |t_{\text{probe}} - t_{\text{pump}}| \approx 19$ ps.

Eine effektive Methode zur Verbesserung der Zeitauflösung bietet die Schrägstellung der Anregungspulsfront nach Abb. 2.11 b). Durch die richtige Wahl des Schrägstellungswinkels γ kann erreicht werden, dass die zeitliche Differenz zwischen Anregung und Abfrage über die gesamte Probenoberfläche nahezu identisch ist. Dieser Winkel ist natürlich von der Elektronenenergie abhängig und lässt sich für die Bedingung $\Delta\tau_{\text{VM}} = 0$ nach

$$\gamma(E) = \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{m_e}{2E}} c_0 \right) = \tan^{-1} \left(\frac{c_0}{v_e} \right) \quad (2.48)$$

näherungsweise berechnen. Aufgrund der sehr geringen Einfallswinkel der Elektronen im RHEED, wurde ebenso wie in Gleichung 2.46 die Kleinwinkelnäherung verwendet. Der Schrägstellungswinkel γ wurde in Abb. 2.12 gegen die Elektronenenergie aufgetragen. Die Dicke der Kurve verdeutlicht dabei den aus der Kleinwinkelnäherung erwarteten Fehler für Einfallswinkel von $1^\circ - 10^\circ$. Für Elektronenenergien von $E = 30$ keV ergibt sich so für o.g. Einfallswinkelbereich theoretisch ein erforderlicher Winkel von $\gamma = (70.9 \pm 0.1)^\circ$.

Die Schrägstellung der Pulsfronten wurde im Rahmen der Dissertation von C. Streubühr mithilfe eines Reflektionsgitters in einer dispersionsfreien Verzögerungsstrecke aufgebaut [204]. Hierbei war die Grundidee, durch den Einsatz eines dispersiven Elements die Intensitätsfront gegenüber der spektra-

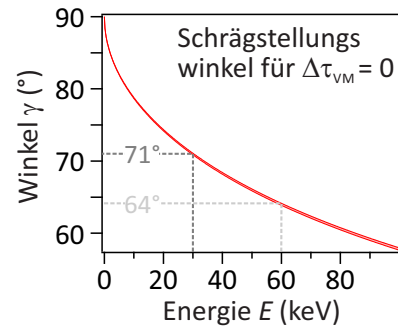


Abbildung 2.12.: Erforderlicher Schrägstellungswinkel γ als Funktion der Elektronenenergie.

len Phasenfront um einen durch die Winkeldispersion gegebenen Winkel zu verkippen. Bei gegebener Wellenlänge λ_0 und Gitterkonstante g lässt sich diese Schrägstellung γ nach

$$\gamma = \tan^{-1} \left(\frac{\lambda_0}{g \cos(\Theta_0)} \right) \quad (2.49)$$

berechnen [133, 204]. Dabei bezeichnet Θ_0 den Ein- und Ausfallswinkel der Pulse relativ zur Gitternormalen. Entspricht dieser dem Winkel der 1. Beugungsordnung, so bezeichnet man dies auch als *Littrow-Geometrie*. Sie bezeichnet eine Konfiguration, bei der ein- und auslaufender Strahl kollinear verlaufen. In dem experimentellen Aufbau wurde ein Gitter mit einer Gitterkonstanten von $g = 0,5 \mu\text{m}$ verwendet, was einen Littrow-Winkel von 53° ergibt. Eine bestmögliche Zeitauflösung erfordert allerdings die Äquivalenz von Gleichung 2.48 und Gleichung 2.49, sodass der tatsächliche Einfallswinkel zu $\Theta_0 = 49,9^\circ$ bestimmt wurde.

Wie in Gleichung B.1 bereits erwähnt, haben fs-Laserpulse aufgrund des Zeit-Bandbreite-Produkts eine endliche Frequenzbreite. Um ein Auseinanderlaufen eines solchen Pulses nach Beugung am Gitter zu verhindern, muss der gesamte Aufbau in einer sog. $4f$ -Geometrie erfolgen. Kennzeichen dieser Geometrie ist der Einsatz zweier identischer Linsen, deren Abstand der doppelten Brennweite f entspricht. Das Linsenpaar befindet sich an einem variablen Ort zwischen Gitter und Probe, wobei dieser Abstand wiederum dem vierfachen der Brennweite entsprechen muss. Der $4f$ -Aufbau wird auch als *zero dispersion delayline* bezeichnet, da alle Frequenzkomponenten vom Gitter zur Probe die gleiche Distanz zurücklegen und so das Zerfließen des Pulses spiegelsymmetrisch kompensiert wird. Damit entspricht die Fläche konstanter Pulsdauer der Abbildung des Gitters auf der Probe, was gleichzeitig bedeutet, dass nur der Mittelpunkt des Pumpulses der ursprünglichen Pulsbreite vor dem Gitter entspricht. Rechts und links neben diesem Punkt ist der Puls bei Ankunft an der Probe um die Zeit Δt verbreitert. Diese Verbreiterung lässt sich als Funktion des Abstandes s von der Probenmitte ausdrücken [133, 204, 219]:

$$\Delta t(s) = \sqrt{t_0^2 + (\varphi''_{\text{GVD}}(s) \Delta \omega)^2} - t_0 . \quad (2.50)$$

Dabei ist $\varphi''_{\text{GVD}}(s)$ die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD, *group velocity dispersion*) des Gitters, wobei

$$\varphi''_{\text{GVD}}(s) = -\frac{\lambda_0^3}{2\pi c_0^2 g^2 \cos^2(\Theta_0)} s \quad (2.51)$$

gilt. t_0 bezeichnet die initiale Pulsbreite, λ_0 die zentrale Wellenlänge und $\Delta \omega$ die spektrale Breite. Es zeigt sich also, dass auch mit einem $4f$ -Aufbau die Abhängigkeit zwischen Probenbreite und Zeitauflösung nicht vollständig aufgehoben werden kann. Nach Gleichung 2.50 ergibt sich z.B. bei einer Probenbreite von $d = 2 \text{ mm}$ und $t_0 = 80 \text{ fs}$ und mit $s = d/2 \tan(\theta)$ eine maximale Pulsbreite von etwa 135 fs , während $t_0 = 120 \text{ fs}$ zu einer

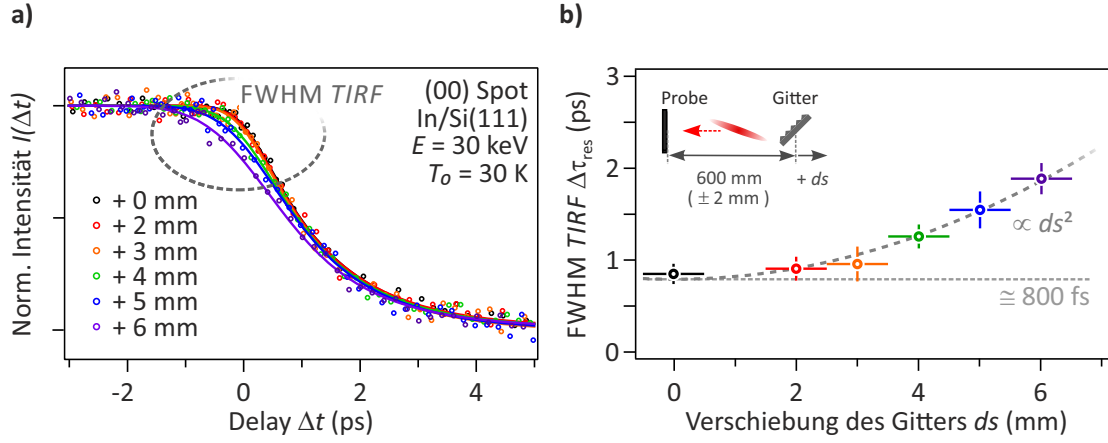


Abbildung 2.13.: a) Messreihe zur experimentellen Bestimmung des optimalen Abstands zwischen Gitter und Probe mithilfe des photoinduzierten CDW-Phasenübergangs der Indiumrekonstruierten Si(111)-Oberfläche. Durch Fitten dieser Daten mit Gln. 2.45 lässt sich die in b) aufgetragene Halbwertsbreite der gaussförmigen transienten instrumentellen Antwortfunktion bestimmen. Anhand des Minimums der zeitlichen Auflösung von $\Delta\tau_{\text{res}} \approx 800$ fs kann der Nullpunkt von ds kalibriert werden. Der quadratische Verlauf der Halbwertsbreite vom Abstand zwischen Gitter und Probe ergibt sich aus Gleichung 2.50.

zeitlichen Verbreiterung von gerade einmal 140 fs führt.

Um den theoretisch optimalen Abstand von 600 mm zwischen Probe und Gitter experimentell zu bestimmen¹ wurde die Schrägstellungseinheit in mehreren Schritten um eine Strecke von jeweils $ds = (1.0 \pm 0.5)$ mm verschoben. Bei jeder neuen Position wurde daraufhin das transiente Anregungsverhalten des optisch induzierten Si(111)(8×2) \leftrightarrow (4×1)-In-Phasenübergangs als Funktion des zeitlichen Abstands zwischen Anregung und Abfrage gemessen. Die entsprechenden Messkurven für die normierte Intensität des (00)-Reflexes wurden in Abbildung 2.13 a) für Abstände zwischen $ds = 0$ bis 6 mm aufgetragen. Die Elektronenenergie betrug dabei $E = 30$ keV und die Temperatur $T_0 = 30$ K. Mithilfe der in Gleichung 2.45 dargestellten Fitfunktion, die eine Faltung zwischen einer Gaussfunktion und einem monexponentiellen Einbruch beschreibt, lässt sich anhand der Krümmung um $t = 0$ ps die Zeitauflösung des Experiments bestimmen. Die so gewonnenen Halbwertsbreiten $\Delta\tau_{\text{res}}$ wurden in Abbildungsteil b) gegen die Verschiebung des Gitters ds aufgetragen. Anhand des Minimums von $\Delta\tau_{\text{res}} = (0.8 \pm 0.1)$ ps lässt sich der optimale Abstand von $s = 600$ mm, d.h. $ds = 0$ mm, identifizieren. Für eine Verschiebung von $ds > 0$ wird dabei ein quadratischer Anstieg der Halbwertsbreite der Gaussfunktion beobachtet. Dieses Verhalten lässt sich durch eine Taylor-Entwicklung von Gln. 2.50 um den Entwicklungspunkt $s_0 = 0$ mm erklären, da

$$\Delta t(s) \Big|_{s_0=0} = \frac{\lambda_0^6 \Delta \omega^2}{8\pi c_0^4 g^4 \cos^2(\Theta_0)} s^2 + \mathcal{O}(s^4) . \quad (2.52)$$

¹Dieser war nach eigenen Messungen nur auf ± 2 mm genau bekannt.

Für kleine Verschiebungen aus der idealen Position gilt somit für die zeitliche Verbreiterung $\Delta t(s) \propto s^2$. Für große Wegstrecken s geht $\Delta t(s)$ hingegen in ein nahezu lineares Verhalten über. Das Minimum von $\Delta \tau_{\text{res}}$ in Höhe von 800 fs war nach erfolgreicher Justage der Schrägstellung im Wesentlichen bestimmt durch die zeitliche Breite des abfragenden Elektronenpulses, wie das nächste Kapitel beschreibt.

Propagationsdynamik des Elektronenpulses

Die Propagation eines Elektronenpulses von der Photokathode bis zur Probe lässt sich allgemein in ein Beschleunigungs- sowie ein Driftregime aufteilen. Im ersten Bereich wird der Elektronenpuls durch Photoemission aus dem 10 nm dünnen Goldfilm emittiert und durch das anliegende statische elektrische Feld auf seine Endgeschwindigkeit beschleunigt. Am Anodenloch endet der Beschleunigungsabschnitt und es beginnt das Driftregime. Hier werden die Elektronen zunächst durch die magnetische Linse fokussiert, danach ggf. mithilfe der Ablenkeinheit in eine spezifische Richtung gelenkt, um dann aus der Elektronenkanone auszutreten und in Richtung Probe zu driften. Durch Vakuumdispersion und Raumladungseffekte vergrößert sich während seiner Propagation ab der Photokathode sowohl die zeitliche als auch die energetische Breite des Pulses. Beide Bereiche werden im Folgenden insbesondere im Hinblick auf die zeitliche Breite des Elektronenpulses näher betrachtet.

Trifft der fokussierte 266 nm Probepuls auf die Gold-Photokathode, so entsteht zunächst vor dem Goldfilm innerhalb der Laserpulsbreite τ_0^{266} eine Wolke an Photoelektronen mit dem Radius r_b . Diese Elektronen haben unmittelbar nach der Emission aus dem 10 nm dünnen Goldfilm eine Energieverteilung von $\Delta E = 95 \text{ meV}$ [98, 99]. Die Elektronen werden nun über die Strecke d zur Anode hin beschleunigt. Aus der vorigen Elektronenwolke entsteht somit ein Puls mit einer bestimmten Anzahl N an Elektronen, wobei sich diese aufgrund von $\Delta E \neq 0$ durch unterschiedliche kinetische Anfangsenergien unterscheiden. Über den Puls entsteht somit während der Beschleunigung ein Geschwindigkeitsgradient in Propagationsrichtung, wobei schnellere Elektronen vorne und langsamere Elektronen hinten angesiedelt sind. Diese Zunahme der zeitlichen Breite aufgrund der initialen Energieverbreiterung wird *Vakuumdispersion* genannt. Zusätzlich dazu wird das Auseinanderlaufen des Pulses durch Raumladungseffekte infolge repulsiver Coulomb-Wechselwirkung verstärkt. Aufgrund seines Eigenfeldes werden Elektronen im vorderen Teil des Pulses beschleunigt, während solche im hinteren Teil abgebremst werden. Je nach seiner individuellen Position wirkt daher auf jedes Elektron im Puls ein elektrisches Feld $|\mathbf{E}_{\text{feld}}|$, das sich aus der Summe des externen und internen Feldes im bewegten Bezugssystem nach

$$|\mathbf{E}_{\text{feld}}| = \frac{U_0}{d} \pm \frac{Ne}{\epsilon_0 \pi r_b^2} . \quad (2.53)$$

2. Strukturanalyse von Oberflächen

ergibt. Nach Qian *et al.* lässt sich die zeitliche Dynamik eines Elektronenpulses durch ein (quasi-)eindimensionales Fluid-Modell berechnen [173]. Dabei wird der Puls als linear propagierender Zylinder mit radial homogenem und zeitlich unveränderlichem Radius $r_b = \text{konst.}$ sowie zeitabhängiger Länge $l(t)$ modelliert. Für die Expansionsrate $d^2l(t)/dt^2$ lässt sich unter Berücksichtigung der Poisson-Gleichung und einer endlichen initialen Energieverbreiterung eine Differentialgleichung aufstellen:

$$\frac{d^2l(t)}{dt^2} = \frac{Ne^2}{m_e \epsilon_0 \pi r_b^2} . \quad (2.54)$$

Werden Raumladungseffekte während der Photoemission, d.h. für Zeiten $t < \tau_0^{266}$, vernachlässigt, so lässt sich diese Gleichung analytisch lösen. Für die zeitliche Breite $\Delta\tau_{\text{acc}}$ des Elektronenpulses bei Erreichen der Anode folgt dann

$$\begin{aligned} \Delta\tau_{\text{acc}} &= \Delta\tau_{\text{SC}} + \Delta\tau_{\text{VD}} + \tau_0^{266} \\ &= \sqrt{\frac{em_e}{2}} \frac{d^2N}{\pi U_0^{3/2} \epsilon_0 r_b^2} + \sqrt{\frac{2\Delta E_0}{m_e}} \frac{m_e d}{eU_0} + \tau_0^{266} \end{aligned} \quad (2.55)$$

Dabei steht der erste Term $\Delta\tau_{\text{SC}}$ für die zeitliche Verbreiterung durch Raumladungseffekte während der zweite Term $\Delta\tau_{\text{VD}}$ Effekte durch Vakuumdispersion berücksichtigt. Gleichung 2.55 wurde in Abbildung 2.14 für unterschiedliche Extraktionsfelder U_0/d als Funktion der initialen Energieverbreiterung ΔE aufgetragen. Es zeigt sich, dass Verbreiterungen durch Raumladungseffekte innerhalb der Beschleunigungszone nur einige 10 fs betragen und daher in guter Näherung vernachlässigt werden können. Da in Gln. 2.55 nur $\Delta\tau_{\text{SC}}$ eine Abhängigkeit von N aufweist, wurde für die Daten in Abb. 2.14 ein willkürlicher Wert von $N = 1000$ verwendet. Anhand von Abbildung 2.14 lässt sich deutlich erkennen, dass die Elektronenpulsbreite nach Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke d im Wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt wird: die Pulsbreite ist umso kürzer, je geringer $\sqrt{\Delta E}$ und je höher die Feldstärke U_0/d ist. Wie eingezeichnet, ergibt sich so für den tr-RHEED-Aufbau mit einem elektrischen Feld von $E = 30 \text{ kV}/4 \text{ mm} = 7.5 \text{ kV/mm}$, einer Energieverbreiterung von $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$ [99] und einer minimalen Laserpulsdauer von $\tau_0^{266} = 120 \text{ fs}$ ¹ eine theoretische Pulsdauer von $\Delta\tau_{\text{acc}} = 262 \text{ fs}$.

Die nach Qian *et al.* aufgestellte Gleichung für die Änderung der Expansionsgeschwindigkeit 2.54 ist unter physikalischen Gesichtspunkten nur für kurze Propagationszeiten korrekt. Die Energieerhaltung erfordert, dass sich im Grenzfall langer Propagationszeiten die gesamte potentielle Energie der Elektronen in eine Änderung der Pulsbreite umgewandelt hat. Für große t muss daher die Bedingung $d^2l/dt^2 \rightarrow 0$ gewährleistet sein. Um diesem Rechnung zu tragen, wurde von Siwick *et al.* im Rahmen eines *mean-field*

¹Dieser Wert kann sicherlich nur eine untere Grenze für die zeitliche Breite des UV-Pulses angeben, da im entsprechenden Strahlengang nach Abb. 2.9 optische Elemente wie Linsen, Glasfenster, BBOs etc. stehen, welche i.A. zu einer Verbreiterung des Laserpulses führen.

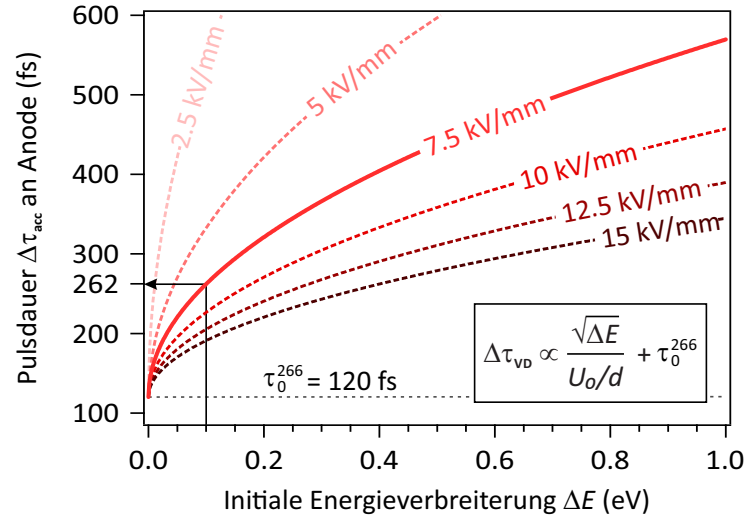


Abbildung 2.14.: Pulsdauer des initialen Elektronenpulses nach der Beschleunigung durch ein statisches Feld U_0/d . Die durchgezogene Linie markiert die entsprechende Geometrie in tr-RHEED Aufbau mit $E_0 = 30$ keV und $d = 4$ mm. Für eine initiale Energieverbreiterung von $\Delta E = 0.1$ eV ergibt sich eine Pulsverbreiterung von $\Delta\tau_{\text{VD}} = 262$ fs.

Modells ein erweiterter Ausdruck für d^2l/dt^2 in Form von

$$\frac{d^2l(t)}{dt^2} = \frac{Ne^2}{m_e\epsilon_0\pi r_b^2} \left(1 - \frac{l}{\sqrt{l^2 + 4r_b^2}} \right) \quad (2.56)$$

angegeben [174, 190, 192]. Für kurze Laufwege unmittelbar nach der Photoemission kann so Gln. 2.54 als Grenzfall von Gln. 2.56 angesehen werden. Durch die Korrektur des ursprünglichen Fluid-Modells besitzt obige Differentialgleichung nunmehr keine analytische Lösung. Zum Vergleich mit der numerischen Integration ihres Modells simulierten Siwick *et al.* die Propagationsdynamik eines Elektronenpulses durch Lösen der Bewegungsgleichungen von 10^3 bis 10^4 Elektronen. Ein direkter Vergleich lieferte eine exzellente Übereinstimmung zwischen numerischer Integration und Simulation. Der quadratische Verlauf der Pulsbreite $l(t)$ (vgl. Gln. 2.54) nach dem Fluid-Modell kann bei der erweiterten Molekularfeld-Näherung nur für sehr kurze Propagationszeiten $t > 1 - 2$ ns unter dem Einfluss des Beschleunigungsfeldes beobachtet werden. Danach beginnt das Driftregime und die Pulsbreite vergrößert sich nahezu linear mit der Zeit. In diesem Regime dominieren die Effekte der Raumladungsdichte.

Abbildung 2.15 zeigt die Pulsbreite $\Delta\tau_{\text{drift}}$ nach Passieren einer Driftstrecke l als Funktion der Elektronenanzahl N durch numerische Integration der Molekularfeld-Näherung nach [98, 190]. Die rote Kurve zeigt dabei die Ergebnisse für die aktuellen Parameter des tr-RHEED-Aufbaus (vgl. rechts unten). Aufgrund der niedrigen initialen Energieverbreiterung der Gold-Photokathode haben die Elektronenpulse selbst bei einer Anzahl von $N = 10^4$ Elektronen bei Erreichen der Probe eine theoretische Breite von etwa

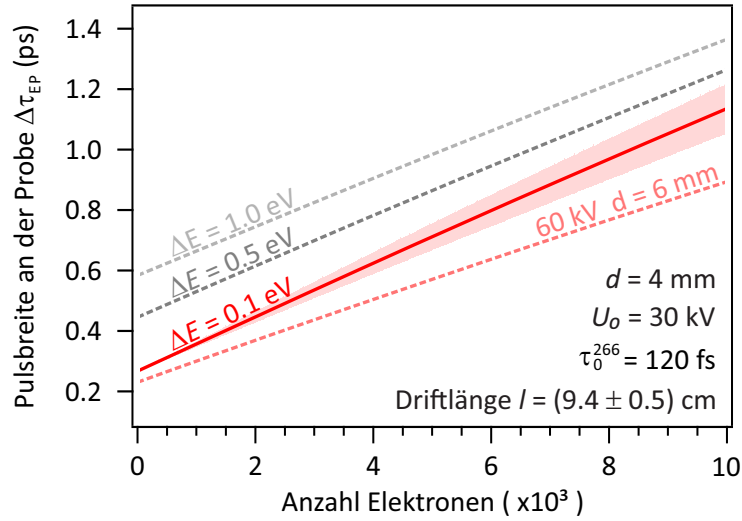


Abbildung 2.15.: Zeitliche Breite des Elektronenpulses $\Delta\tau_{EP}$ als Funktion der Elektronenanzahl N nach Passieren einer Driftstrecke von $l = (9.4 \pm 0.5)$ cm. Bei einer geringen Anzahl an Elektronen ist die Vakuumdispersion im Beschleunigungsregime der dominierende Faktor.

$\Delta\tau = (1.13 \pm 0.08)$ ps, bei $N = 1000$ etwa $\Delta\tau = (0.35 \pm 0.01)$ ps. Für die dargestellten grauen Kurven ergeben sich jeweils etwa 100 fs höhere Werte. Eine Verdopplung der kinetischen Energie der Elektronen bei gleichem Extraktionsfeld (rot gestrichelte Kurve) führt zu einer leichten Verringerung der Pulsbreite insofern, als dass die benötigte Driftzeit zur Probe geringer ist.

Abschätzung der Elektronenanzahl

Wie zuvor beschrieben, ist die obere Grenze der Zeitauflösung $\Delta\tau_{res}$ empfindlich von der Anzahl der Elektronen im Probepuls abhängig. Um diese experimentell zu bestimmen, bietet es sich an, den direkten Elektronenstrahl mithilfe der magnetischen Ablenkeinheit (Anhang A.3) bei Strömen von $I_{coil} > 0.5$ A auf das MCP zu lenken. Dabei gilt es zunächst, die Anzahl der Elektronen im Strahl derart zu verringern, dass durch geeignete Belichtungszeiten der CCD Kamera und geringe Fluenzen des 266 nm Probestrahls der mittlere Zählimpuls einzelner Elektronen bestimmt werden kann.

Abbildung 2.16 zeigt exemplarisch eine Sequenz des Elektronenstrahls bei unterschiedlichen Belichtungszeiten Δt_{exp} auf dem MCP mit einer Channelplatespannung von $U_{CP} = 1600$ V. Das linke Teilbild zeigt dabei eine Summation über insgesamt 1000 Pulse ($\Delta t_{exp} = 200$ ms bei 5 kHz Repetitionsrate), sodass zwar eine körnige Struktur im Elektronenstrahl sichtbar ist, jedoch die Detektionseffizienz von Einzelereignissen nicht explizit bestimmt werden kann. Dies gelingt erst durch Verringerung der Belichtungszeit auf 1 ms, wie das rechte Teilbild zeigt. Durch Auswerten mehrerer dieser Einzelbilder

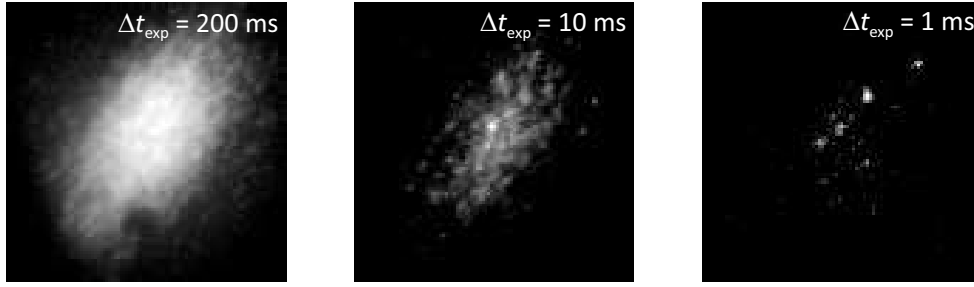


Abbildung 2.16.: Aufnahmen des direkten Elektronenstrahls auf dem MCP bei unterschiedlichen Belichtungszeiten Δt_{exp} zur Bestimmung der Detektionseffizienz η . Die Channelplate-Spannung betrug dabei einheitlich $U_{\text{CP}} = 1600$ V. Geringe Belichtungszeiten erlauben hierbei die Detektion von Einzelstreueignissen.

ergibt sich durch Mittelung eine Detektionseffizienz η (counts, cts) von

$$\eta = p(E) p(\theta) A_{\text{OAR}} \cdot (829 \pm 259) \text{ cts/e}^- \quad (2.57)$$

bei $U_{\text{CP}} = 1600$ V. $p(E)$ bezeichnet dabei die Detektionswahrscheinlichkeit für Elektronen bei einer Energie E , wobei $p(30 \text{ keV}) \approx 17\%$. A_{OAR} gibt den prozentualen Anteil der aktiven Fläche des MCP (*open-area-ratio*) an. Das verwendete MCP hat einen Kanaldurchmesser von $D = 10 \text{ }\mu\text{m}$ und einen mittleren Kanalabstand von $a = 12 \text{ }\mu\text{m}$, sodass $A_{\text{OAR}} \approx 55\%$ [34]. Die Abhängigkeit der relativen Detektionssensitivität vom Einfallswinkel der Elektronen relativ zum Neigungswinkel der Kanäle wird mit $p(\theta)$ bezeichnet. Je nach Ausrichtung der Kanäle kann dabei der resultierende Winkel θ aufgrund der Einfallsgometrie nur zwischen 0° und etwa 13° liegen. Nach Galanti *et al.* variiert dabei die relative Sensitivität im Bereich von $p(0^\circ) \approx 50\%$ bis $p(13^\circ) \approx 100\%$ [66] (vgl. hierzu auch Ref. [114]), sodass im folgenden von einer mittleren Detektionswahrscheinlichkeit von $p(\theta) \approx (75 \pm 25)\%$ ausgegangen wird. Zusammenfassend lässt sich somit für die mittlere Detektionseffizienz eines einzelnen Elektrons bei einer Spannung von $U_{\text{CP}} = 1600$ V

$$\eta = p(E) \cdot (342 \pm 221) \text{ cts/e}^- \quad (2.58)$$

angeben. Mithilfe dieser Kalibration lässt sich nun über das MCP die Elektronenanzahl für eine beliebige Anzahl an Elektronen im Puls bestimmen. Praktisch kann jedoch gerade bei hohen Elektronenströmen ein Sättigungsverhalten des MCPs und der CCD-Kamera nicht ausgeschlossen werden, sodass die Verstärkungsspannung U_{CP} stets den experimentellen Parametern entsprechend angepasst werden muss. Um diesem Rechnung zu tragen, wurde die Signalverstärkung des MCPs als Funktion der angelegten Kanalspannung bestimmt und in Abbildung 2.17 doppellogarithmisch aufgetragen. Die dargestellten Insets zeigen den Elektronenstrahl bei minimaler und maximaler Verstärkungsspannung mit identischer Skalierung. Im direkten Umfeld des fokussierten Strahls

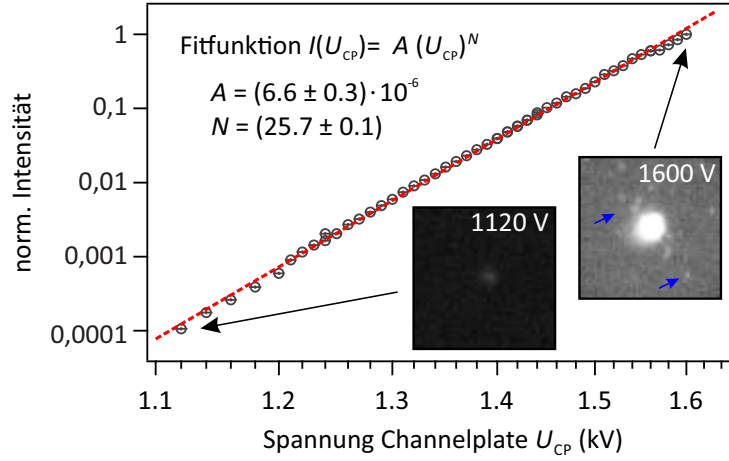


Abbildung 2.17.: Verstärkungsfaktor des MCPs als Funktion der angelegten Spannung U_{CP} , normiert auf den Wert von $U_{CP} = 1600$ V. Der lineare Verlauf in doppellogarithmischer Auftragung weist auf eine Verstärkung hin, die proportional zur N -ten Potenz der Kanalspannung gem. $I(U_{CP}) = A \cdot (U_{CP})^N$ ist. Die rot gestrichelte Kurve zeigt einen entsprechenden phänomenologischen Fit mit den dargestellten Parametern A und N .

wurden exemplarisch einige Einzelektronenereignisse durch blaue Pfeile markiert. Die rot gestrichelte Kurve zeigt eine phänomenologische Anpassung mit einer Potenzfunktion der Form $I(U_{CP}) = A \cdot (U_{CP})^N$.

Durch den Kalibrationsfaktor η für Einzelektronenereignisse in Gln. 2.57 und die Verstärkungskurve aus Abb. 2.17 kann nun die Anzahl N an Elektronen in einem Puls im Bereich von $N = 10^0 - 10^5$ über den gesamten Verstärkungsbereich näherungsweise bestimmt werden. Um deren tatsächlichen Einfluss auf die Zeitauflösung $\Delta\tau_{res}$ zu bestimmen, wurde (wie schon zuvor in Kapitel 2.3.2) das transiente Anregungsverhalten des optisch induzierten $\text{Si}(111)(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -In-Phasenübergangs bei unterschiedlichen Elektronendichten im Puls bestimmt. Die entsprechenden Ergebnisse wurden in Abbildung 2.18 aufgetragen. In Abhängigkeit von der Anzahl der Elektronen ergeben sich aus den jeweiligen Fits Zeitauflösungen von

$$\Delta\tau_{res} = \begin{cases} (0.8 \pm 0.2) \text{ ps} & \text{bei } N = (550 \pm 200) \\ (1.2 \pm 0.2) \text{ ps} & \text{bei } N = (1100 \pm 500) \\ (2.5 \pm 0.1) \text{ ps} & \text{bei } N = (7800 \pm 3000) \\ (5.3 \pm 0.2) \text{ ps} & \text{bei } N = (38000 \pm 13000) \end{cases} \quad (2.59)$$

Diese Daten wurden ebenfalls in Abb. 2.18 (rechts) zusammen mit der nach Siwick *et al.* theoretisch erwarteten Elektronenpulsdauer aufgetragen. Für letztere wurde nach Abb. 2.15 eine Driftstrecke von $l = 9.4$ cm, eine initiale Energieverbreiterung von $\Delta E = 0.1$ eV, sowie ein elektrisches Feld von $U_0/d = 7.5$ kV/mm angenommen. Da abgesehen von N , alle dargestellten Messungen unter sonst identischen Randbedingun-

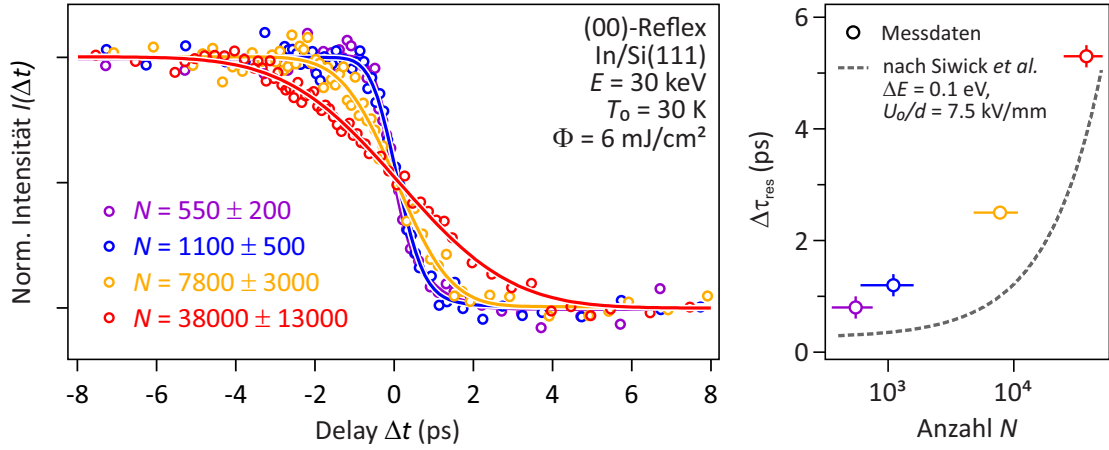


Abbildung 2.18.: Links: Transiente Intensität $I(\Delta t)$ des (00)-Reflexes als Funktion der Verzögerungszeit Δt für den optisch angeregten Si(111)(8 × 2)-In Grundzustand unter Variation der Elektronenanzahl N . Anhand der in Gleichung 2.45 beschriebenen Fitfunktion lässt sich die im rechten Teilbild aufgetragene Zeitauflösung $\Delta\tau_{\text{res}}$ gegen die Elektronenanzahl N ermitteln. Zwecks Vergleich wurde außerdem die theoretisch erwartete Pulsbreite $\Delta\tau_{\text{EP}}$ des Elektronenpulses aus Abb. 2.15 aufgetragen (grau gestrichelt).

gen aufgenommen wurden, kann die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zunächst nur auf systematische und nicht näher bekannte Fehler hindeuten, die bei der Bestimmung der Elektronenanzahl gemacht wurden.

Die theoretisch zu erwartende Zeitauflösung bestimmt sich bei ideal eingestelltem Schrägstellungswinkel durch die Dispersion der Gruppengeschwindigkeit des anregenden Laserpulses $\Delta\tau_{\text{EP}}$ nach Gln. 2.50 sowie die zeitliche Breite des Elektronenpulses gemäß Abb. 2.15. Bei einer Probenbreite von 2 mm und einer initialen Laserpulsbreite von $\tau_0 = 120$ fs beträgt $\Delta\tau_{\text{EP}} \approx 140$ fs. Im Grenzfall weniger Elektronen pro Puls ist die zeitliche Breite des Probepulses im Wesentlichen durch die Vakuumdispersion gegeben, d.h. nach Siwick *et al.* ist $\Delta\tau_{\text{PP}}|_{N \rightarrow 0} \approx 262$ fs. So lässt sich nach Gln. 2.44 die theoretisch maximale Zeitauflösung des tr-RHEED Aufbaus zu

$$\Delta\tau_{\text{res}}^{\text{max.}} = \sqrt{(140 \text{ fs})^2 + (262 \text{ fs})^2} \approx 300 \text{ fs} . \quad (2.60)$$

bestimmen. Abbildung 2.19 zeigt eine zeitaufgelöste Messung mit optimal eingestellter Schrägstellung, bei der die Anzahl der Elektronen im Vergleich zur schnellsten Kurve in Abb. 2.18 um einen Faktor von etwa 45¹ verringert wurde. Abbildungsteil a) zeigt ein Beugungsbild dieser Messung ohne optische Anregung, d.h. es wurde zu negativen Verzögerungszeiten $\Delta t < 0$ aufgenommen. Die dargestellten Pfeile markieren den (00)-Reflex (rot) sowie den $(\frac{1}{4} \frac{5}{4})$ -Reflex (blau). Ihre jeweiligen normierten Intensitäten wurden in

¹Bei dieser Messung wurde keine Kalibrationsmessung zur Bestimmung der mittleren Elektronenanzahl aufgenommen. Der Faktor von 45 ergibt sich daher aus einer Abschätzung, bei der die relativen integralen Intensitäten der Beugungsbilder im Verhältnis zur kalibrierten Elektronenanzahl aus Abb. 2.18 gesetzt wurden. Beide Beugungsbilder wurden in nahezu gleicher Geometrie aufgenommen.

2. Strukturanalyse von Oberflächen

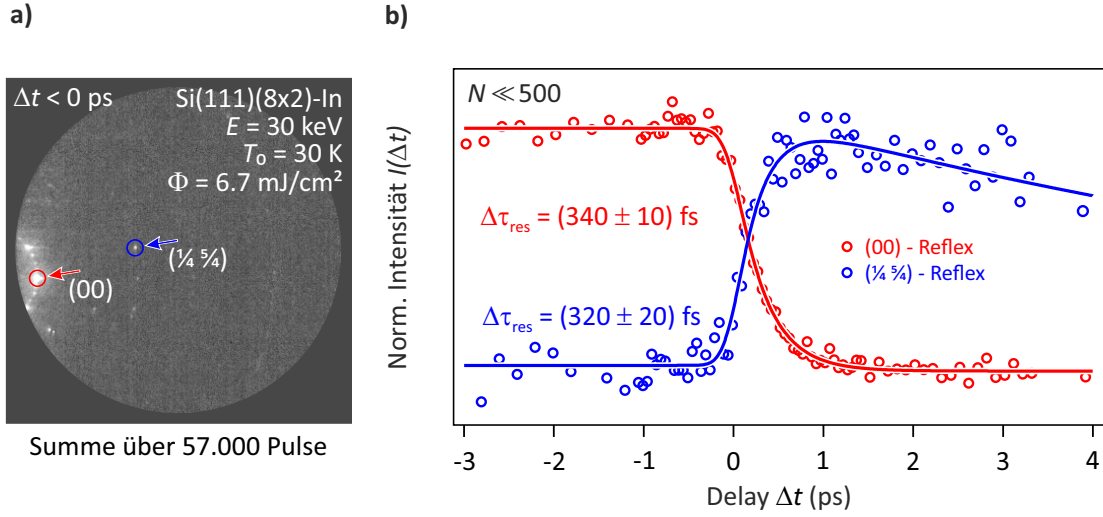


Abbildung 2.19.: a) Beugungsbild der Si(111)(8 × 2)-In rekonstruierten Oberfläche vor dem zeitlichen Überlapp bei einer Temperatur von $T_0 = 30$ K, einer Elektronenenergie von $E = 30$ keV und einer Pumpfluenz von $\Phi \approx 6.7$ mJ/cm². Die Anzahl der Elektronen wurde zu $N \ll 500$ abgeschätzt, wobei das Bild eine Summe über insgesamt 57.000 Pulse (30 Einzelbilder bei jeweils 300 ms Belichtungszeit) ist. Die transienten Intensitäten des markierten (00)-Reflexes (rot) sowie des $(\frac{1}{4} \frac{5}{4})$ -Reflexes (blau) sind in b) dargestellt. Anhand dieser Daten lässt sich eine Zeitauflösung von $\Delta\tau_{\text{res}} = (330 \pm 30)$ fs bestimmen. Alle Daten wurden auf ihren jeweiligen Einbruch/Anstieg normiert.

Abbildungsteil b) gegen die Verzögerungszeit Δt aufgetragen. Anhand beider Anpassungsfunktionen lässt sich eine zeitliche Auflösung von

$$\Delta\tau_{\text{res}}^{\text{exp.}} = (330 \pm 30) \text{ fs} \quad (2.61)$$

bestimmen. Sie stimmt im Rahmen des Fehlers mit der zuvor berechneten maximalen Zeitauflösung von $\Delta\tau_{\text{res}}^{\text{max.}} = 300$ fs überein.

3. Grundlagen zu Phasenübergängen

Was ist Materie? Die Beantwortung dieser Frage erscheint auf den ersten Blick trivial, ist aber bei genauerer Betrachtung äußerst komplex und mit Sicherheit abhängig von der jeweiligen Betrachtungsweise. In der Naturphilosophie wurde seit Anbeginn kontrovers diskutiert, ob Materie grundsätzlich durch materielle und immaterielle Entitäten unterschieden werden kann, wie etwa im klassischen *Leib-Seele-Problem* von René Descartes. Der ontologische Dualismus mag hierbei die Schnittstelle zwischen Philosophie und Naturwissenschaft ebnen, indem grundsätzlich zwischen mentalen und physischen Entitäten unterschieden wird. Sehr nah an unserem heutigen naturwissenschaftlichen Modell und Verständnis war I. Kant, der die *materia ex qua* als physischen Stoff bezeichnete, welcher sich durch Volumen und Masse definiert. Physikalisch betrachtet muss diese Definition etwas erweitert werden: Materie kennzeichnet sich durch eine von null verschiedene Ruhemasse, Stoffmenge, Volumen und innere Energie und wird ferner durch eine dedizierte Struktur klassifiziert. Die klassischen Aggregatzustände sind dabei entweder kondensiert, gasförmig oder Plasma, wobei sich auch diese wieder in mannigfaltige Untergruppen kategorisieren lassen. Alle möglichen stabilen Erscheinungsformen von Materie, in denen die intensiven Parameter homogen sind, werden dabei als *Phasen* bezeichnet. Um zwei Phasen voneinander unterscheiden zu können, müssen dabei eine oder mehrere makroskopische Observable (wie etwa die elektrische Leitfähigkeit, Kristallstruktur oder Oberflächen-Rekonstruktion) signifikant unterschiedliche Werte annehmen. Der Übergang von einer Phase in eine andere kann dabei nur innerhalb kritischer Bereiche durch die Änderung bestimmter Zustandsvariablen (wie z.B. die Temperatur) erfolgen. Generell können solche Phasenübergänge nach unterschiedlichen Kriterien klassifiziert werden.

3.1. Formale Klassifikation

Eine sehr gebräuchliche Klassifikation geht auf Paul Ehrenfest (1933) zurück [97] und wird im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben. Dabei werden Phasenübergänge durch das individuelle Verhalten spezifischer thermodynamischer Größen voneinander unterschieden. Zu diesen Größen zählen u.a. die Entropie und die spezifische Wärmekapazität, welche sich durch Ableitung aus der Gibbschen-Energie ergeben. Nach Ehrenfest ist ein Phasenübergang als *n-ter Ordnung* zu klassifizieren, wenn die *n*-te Ableitung der Gibbs-Energie eine Unstetigkeit aufweist.

3. Grundlagen zu Phasenübergängen

Lev Landau entwickelte 1935 eine phänomenologische Theorie zur qualitativen Beschreibung von Phasenübergängen in der Nähe kritischer Punkte durch die Taylorentwicklung thermodynamischer Potentiale [120]. Im Gegensatz zur Ehrenfest-Klassifikation unterscheidet seine Theorie nur noch zwischen *kontinuierlichen* sowie *diskontinuierlichen* Phasenübergängen. Diese werden im zweiten Abschnitt beschrieben.

Der letzte Teil dieses Kapitels befasst sich mit der mikroskopischen Theorie zur Bildung von Ladungsdichtewellen. Dabei handelt es sich um ein Phänomen aus dem Bereich korrelierter Materialien, bei denen insbesondere in den letzten Jahrzehnten infolge dominanter Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen, Spins und Phononen faszinierende Zustände von Materie mit überaus verblüffenden Eigenschaften entdeckt wurden.

3.1.1. Die Ehrenfest-Klassifikation

In thermodynamischen Systemen kondensierter Materie gilt die Änderung der *Gibbs-Energie* $dG(T, p)$ als Maß für die Änderung der Gesamtenergie. Ihr totales Differential ergibt sich durch das Volumen V sowie die Entropie S bei einer Temperatur T und Druck p nach

$$dG(T, p) = Vdp - SdT \quad (3.1)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik strebt ein System im thermischen Nichtgleichgewicht stets den Zustand maximaler Entropie an. Für einen Festkörper ist dies gleichbedeutend mit dem Zustand minimaler freier Enthalpie, folglich gilt für ein geschlossenes System

$$dG(T, p) \leq 0. \quad (3.2)$$

Ein System befindet sich demnach im thermodynamischen Gleichgewicht, falls sein aktueller Zustand ein globales Minimum von $G(T, p)$ beschreibt, also falls $dG(T, p) = 0$. In dieser Phase nimmt das chemische Potential $\mu(T, p) = G(T, p)/N$ im ganzen System denselben Wert an. Die tatsächliche Einstellung des Gleichgewichts muss jedoch nicht instantan verlaufen und kann beliebig lange dauern. Da $G(T, p)$ nicht zwangsläufig nur ein Minimum besitzen muss, können Systeme in metastabilen Phasen fernab des thermischen Gleichgewichts existieren, wobei diese jeweils durch Energiebarrieren voneinander getrennt sind. Die Einstellung des Grundzustands kann somit nur durch das Überwinden der Potentialbarriere erfolgen, ist also in einem abgeschlossenen System letztendlich ein statistischer Prozess. *Metastabile Phasen* sind in der Natur häufig anzutreffen. Ein Beispiel für eine solche metastabile Phase ist Diamant unter Normalbedingungen, da der Grundzustand von Kohlenstoff Graphit ist. Ohne massive äußere Störungen (z.B. Änderung des Drucks) ist jedoch die Wahrscheinlichkeit zur Überwindung der Potentialbarriere verschwindend gering, sodass die Geschwindigkeit des Phasenübergangs von Diamant zu Graphit sehr langsam verläuft.

Nach Paul Ehrenfest können Phasenübergänge durch das Verhalten des thermodynamischen Potentials $G(T, p)$ beim Überschreiten einer Phasengrenze als Funktion thermodynamischer Variabler klassifiziert werden. Die *Ordnung* eines Phasenübergangs bestimmt sich hierbei durch die niedrigste partielle Ableitung der freien Energie nach ihren unabhängigen Zustandsvariablen η , für die $\partial^n G(T, p)/\partial \eta^n$ mindestens eine Diskontinuität aufweist. Die genaue Klassifizierung eines Phasenübergangs nach Ehrenfest ergibt sich also durch die Singularität einer thermodynamischen Funktion bzw. Eigenschaft.

Im Folgenden werden kurz die Eigenschaften von Phasenübergängen 1. und 2. Ordnung nach der Ehrenfest-Klassifikation vorgestellt.

Phasenübergänge 1. Ordnung

Ein Phasenübergang 1. Ordnung zeichnet sich *per definitionem* durch eine Diskontinuität der ersten partiellen Ableitung der Gibbs-Energie nach den natürlichen Variablen aus. $G(T, p)$ ist dabei stetig. Da sich die Entropie S nach

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (3.3)$$

berechnet, wird also bei einem Phasenübergang 1. Ordnung von Phase $\alpha \rightarrow \beta$ ein Entropiesprung

$$\Delta S = S_\beta - S_\alpha \neq 0 \quad (3.4)$$

beobachtet.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gilt für reversible Prozesse die Relation

$$dQ = T_{\alpha\beta} dS, \quad (3.5)$$

wobei dQ eine Wärmemenge bezeichnet. Charakteristisch für einen Phasenübergang 1. Ordnung ist also die Zu- oder Abgabe von *latenter Wärme* bei konstanter Temperatur. Für die Wärmekapazität $c(T) = \partial Q/\partial T$ folgt damit außerdem ein divergentes Verhalten bei der Phasenübergangstemperatur T_c , d.h. $\lim_{T \rightarrow T_c} c(T) = \infty$.

Phasenübergänge 2. Ordnung

Analog zur obigen Beschreibung sind Phasenübergänge 2. Ordnung charakterisiert durch die Stetigkeit der freien Enthalpie $G(T, p)$ sowie deren erste Ableitung nach den natürlichen Variablen $S(T, p)$. Die zweiten Ableitungen hingegen weisen Unstetigkeiten auf, d.h. die verallgemeinerten Suszeptibilitäten wie z.B. die Wärmekapazität c_p oder die Kompressibilität κ_T

$$c_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad \text{und} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T \quad (3.6)$$

sind unstetig, aber im Vergleich zu einem Phasenübergang 1. Ordnung nicht singulär. Aufgrund der Unstetigkeit sind auch die Änderungen der Entropie und des Volumens bei diesen Phasenübergängen nicht stetig.

3.1.2. Landaus Beschreibung von Phasenübergängen

Genau genommen ist ein Phasenübergang n -ter Ordnung ($n > 1$) experimentell niemals zweifelsfrei nachweisbar, da die Beobachtung von Unstetigkeiten mit wachsender Ordnung des Phasenübergangs infolge von intrinsischen Messungenauigkeiten immer undeutlicher werden. Dies ist auch einer der wesentlichen Kritikpunkte an der Ehrenfest'schen Definition [41, 159]: inwiefern lassen sich hochindizierte Phasen überhaupt noch voneinander unterscheiden? Um die Klassifikation von Phasenübergängen zweckmäßiger zu gestalten, hat sich daher eine Erweiterung des Konzepts von Ehrenfeld etabliert. Dabei werden Phasenübergänge nur nach der ersten Ableitung der freien Enthalpie klassifiziert, wobei Phasenübergänge 1. Ordnung als *diskontinuierliche*, sowie alle anderen als *kontinuierliche* Phasenübergänge bezeichnet werden.

Häufige Kennzeichen von Phasenübergängen sind Änderungen der Systemordnung als Funktion der Temperatur, bei denen das System von einem Zustand gebrochener Symmetrie (Tieftemperaturphase) in einen Zustand höherer Symmetrie (Hochtemperaturphase) übergeht. Die Symmetrieänderung kann dann durch einen temperaturabhängigen *Ordnungsparameter* $\phi(T)$ angegeben werden, welcher den Ordnungszustand des Systems als Mittelwert einer extensiven Variablen angibt. Die Tieftemperaturphase soll dabei als Folge der geringeren Entropie gegenüber der Hochtemperaturphase ausgezeichnet sein, entsprechend ist erstere durch einen Ordnungsparameter $\phi(T < T_c) \neq 0$, wobei $\phi(T = 0) = 1$, sowie letztere durch $\phi(T > T_c) = 0$ charakterisiert. T_c bezeichnet die Phasenübergangstemperatur. Im Falle eines strukturellen Phasenübergangs in einem Festkörper könnte z.B. die mit dem Phasenübergang einhergehende charakteristische Änderung einer Bindungslänge [179], die Doppelbrechung [87], oder atomare Verrückung [74, 87] als Ordnungsparameter angesehen werden.

Eine phänomenologische Theorie zur Beschreibung von thermisch induzierten Phasenübergängen mit Symmetriebrechung wurde 1937 von L. Landau vorgestellt [120, 121]. Hierbei sollte vorweg genommen werden, dass diese Theorie eher dem qualitativen Verständnis von Phasenübergängen dient, im Detail sind quantitative Aussagen häufig nicht korrekt.

Nach Landau kann die Gibbs-Energie $G(T, \phi)$ des Systems in der Nähe der Übergangstemperatur T_c als Funktion eines vorgegebenen Ordnungsparameters $\phi(T)$ ausgedrückt werden. Unter der Annahme, dass dieser sich nur wenig ändert¹, lässt sich $G(T, \phi)$ durch Taylorentwicklung als Potenzreihe darstellen. Hierdurch lässt sich dann zwischen konti-

¹Die Landau-Theorie beschreibt daher in erster Linie kontinuierliche Phasenübergänge

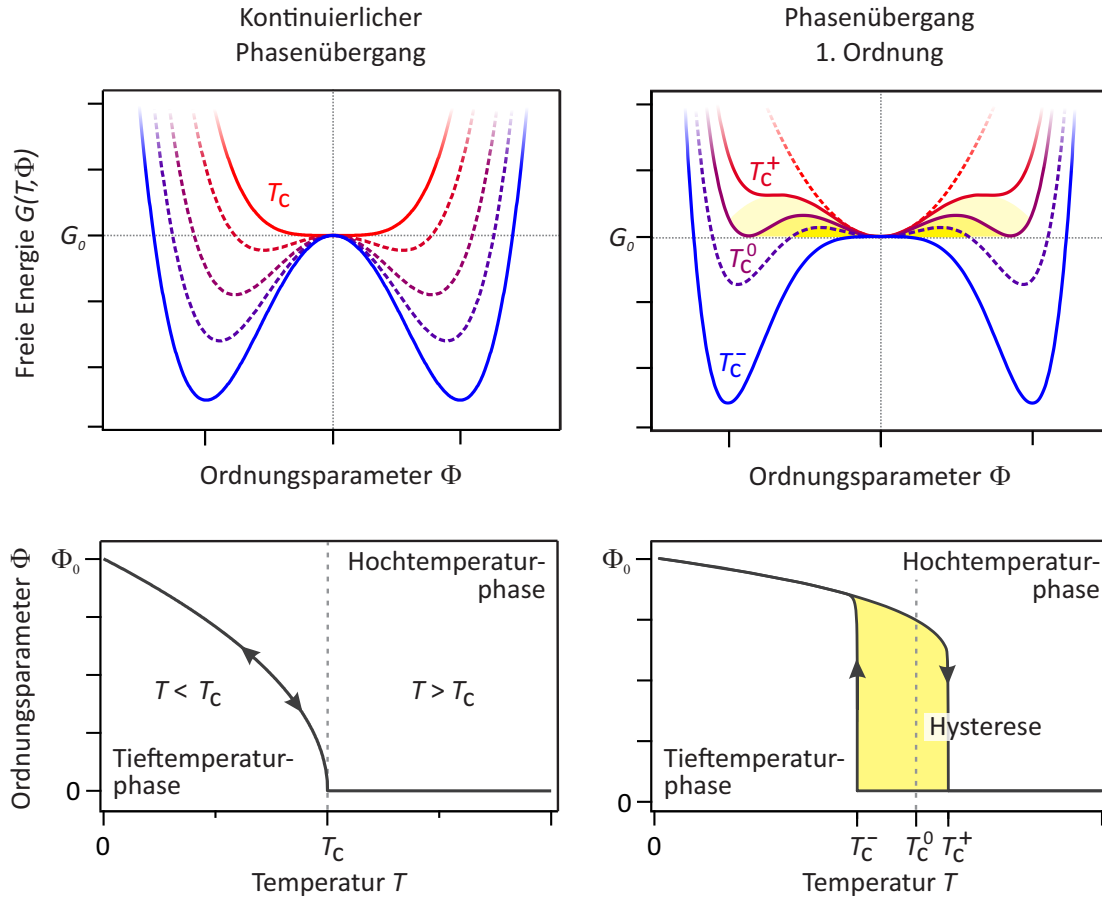


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Gibbs-Energie $G(T, \phi)$ und des Ordnungsparameters $\phi(T)$ als Funktion der Temperatur T für einen kontinuierlichen Phasenübergang (links) sowie einen diskontinuierlichen Phasenübergang (rechts). Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung verursacht eine Energiebarriere (gelb unterlegt) zwischen Hoch- und Tieftemperaturenphase eine Hysterese (unten, gelb) im Temperaturverlauf des Ordnungsparameters.

nuierlichen und diskontinuierlichen Phasenübergängen unterscheiden.

Kontinuierliche Phasenübergänge

In Abwesenheit externer Felder ist die Gibbs-Energie spiegelsymmetrisch, d.h. es gilt $G(T, \phi) = G(T, -\phi)$ [41]. In der Potenzreihenentwicklung tauchen daher nur gerade Exponenten auf, sodass $G(T, \phi)$ ein Polynom der Form

$$G(T, \phi) = G_0 + \frac{1}{2}a(T)\phi^2 + \frac{1}{4}b(T)\phi^4 + \mathcal{O}(\phi^4) \quad (3.7)$$

ist. G_0 ist die freie Energie des Systems für $\phi = 0$. Die temperaturabhängigen Koeffizienten $a(T)$ und $b(T)$ sind strukturspezifische Parameter. (Treten während des Phasenübergangs komplexere Formen der Symmetrieänderungen auf, wie z.B. Rotationen

3. Grundlagen zu Phasenübergängen

mit Änderung der Verspannung, bedarf es einer Anpassung von Gleichung 3.7 [32, 42]). Das thermodynamische Gleichgewicht ist im Landau-Formalismus durch die erste und zweite partielle Ableitung der Gibbs-Energie nach dem Ordnungsparameter gegeben [32, 158, 159], d.h.

$$\left. \frac{\partial G(T, \phi)}{\partial \phi} \right|_{\phi_0} = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial^2 G(T, \phi)}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0} > 0 . \quad (3.8)$$

Notwendige Bedingung für das Auftreten eines thermisch induzierten Phasenübergangs ist damit ein Wechsel des Vorzeichens von $a(T)$, was bedeutet, dass $a(T = T_c) = 0$. Für $b(T)$ sowie alle Koeffizienten höherer Ordnung wird eine deutlich schwächere Temperaturabhängigkeit angenommen. Das Restglied $\mathcal{O}(\phi^4)$ ist für $b(T) > 0$ vernachlässigbar [32]. Insgesamt lässt sich damit formulieren:

$$\begin{aligned} a(T) &= a_0 \frac{(T - T_c)}{T_c} \quad \text{mit} \quad a_0 > 0 \quad \text{und} \\ b(T) &\approx b(T_c) \equiv b_0 \quad \text{mit} \quad b_0 > 0. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Ober- und unterhalb der Phasenübergangstemperatur ergeben sich somit an den Stellen

$$\phi_0(T) = \begin{cases} 0, & \text{für } T > T_c \\ \pm \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{b_0}}, & \text{für } T < T_c \end{cases} \quad (3.10)$$

unterschiedliche stabile Gleichgewichtsphasen. Wie in Abbildung 3.1 verdeutlicht, verschwindet der Ordnungsparameter des Phasenübergangs kontinuierlich gemäß

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \phi_0(T) = 0 . \quad (3.11)$$

Anhand von Gleichung 3.10 wird die anfangs erwähnte eingeschränkte Gültigkeit der Landau-Theorie auf einen Temperaturbereich in der Nähe der Phasenübergangstemperatur T_c deutlich: nach dem Nernst'schen Wärmetheorem gilt am absoluten Nullpunkt $\Delta S(T = 0) = 0$. Dies ist gleichbedeutend mit $d\phi(T)/dT = 0$ bei $T = 0$ und steht damit im Widerspruch zu Gleichung 3.10.

Im Ehrenfest'schen Sinn entsprechen kontinuierliche Phasenübergänge all jenen 2. Ordnung und höher.

Diskontinuierliche Phasenübergänge

Nach Gleichung 3.9 war die Bedingung für das Auftreten eines kontinuierlichen Phasenübergangs, dass der vierte Koeffizient der Taylorentwicklung $b(T) > 0$ ist. Ist jedoch $b(T) < 0$, so konvergiert die Entwicklung von $G(T, \phi)$ nur unter Berücksichtigung von

Termen höherer Ordnung [32, 41], also:

$$G(T, \phi) = G_0 + \frac{1}{2}a(T)\phi^2 + \frac{1}{4}b(T)\phi^4 + \frac{1}{6}c(T)\phi^6 + \mathcal{O}(\phi^6) . \quad (3.12)$$

Auch hier wird wieder von einer schwachen Temperaturabhängigkeit von $b(T)$ und $c(T)$ um den Entwicklungspunkt ausgegangen, sodass für die Koeffizienten gilt:

$$\begin{aligned} a(T) &= a_0 \frac{(T - T_c)}{T_c} \quad \text{mit } a_0 > 0, \\ b(T) &\approx b(T_c) = b_0 \quad \text{mit } b_0 < 0 \quad \text{und} \\ c(T) &\approx c(T_c) = c_0 \quad \text{mit } c_0 > 0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Das Verhalten von $G(T, \phi)$ lässt sich nun in Abhängigkeit von der Temperatur in drei qualitativ unterschiedliche Bereiche aufteilen (vgl. hierzu Abbildung 3.1 auf Seite 49):

- $T > T_c^+$: die Gibbs-Energie hat ein globales Minimum bei $\phi_0(T) = 0$. Es gibt keine metastabilen Phasen.
- $T_c^0 < T < T_c^+$: $G(T, \phi)$ hat ein globales Minimum bei $\phi_0(T) = 0$ sowie zwei entartete Minima bei $\phi_0(T) \neq 0$. In diesem Bereich sind die Phasen niedrigerer Symmetrie metastabil.
- $T = T_c^0$: für alle Phasen $\{i, j\}$ gilt $G(T_c^0, \phi_i) = G(T_c^0, \phi_j)$. Sie sind jeweils durch eine endliche Energiebarriere voneinander getrennt. Das System ist nicht homogen.
- $T_c^- < T < T_c^0$: Die Phase höherer Symmetrie bei $\phi_0(T) = 0$ ist metastabil. Der Grundzustand liegt bei $\phi_0(T) \neq 0$.
- $T < T_c^-$: Das System befindet sich in einer homogenen Phase mit dem Ordnungsparameter $\phi_0(T) \neq 0$. Es gibt keine metastabilen Phasen.

Anhand der Stabilitätsbedingung 3.8 lässt sich der Ordnungsparameter berechnen:

$$\phi_0(T) = \begin{cases} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\sqrt{9c_0^2 - 48a_0c_0(T - T_0)} - 3c_0}{c_0}} & \text{für } T < T_c^- \\ 0 \text{ und } \pm \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{b_0}} & \text{für } T_c^- < T < T_c^+ \\ 0 & \text{für } T > T_c^+ \end{cases} \quad (3.14)$$

In Abbildung 3.1 (unterer Teil) wurde $\phi_0(T)$ schematisch gegen die Temperatur aufgetragen. Wie dargestellt, findet die für den Phasenübergang charakteristische Singularität bei unterschiedlichen Temperaturen T_c^+ und T_c^- statt. Aufgrund der Energiebarriere zwischen den einzelnen Phasen im Bereich $T_c^- < T < T_c^+$ hängt die kritische Temperatur T_c also davon ab, in welcher Ausgangsphase sich das System vor Durchlaufen des Phasenübergangs befunden hat. Ist das System anfangs in der Phase niedriger Symmetrie,

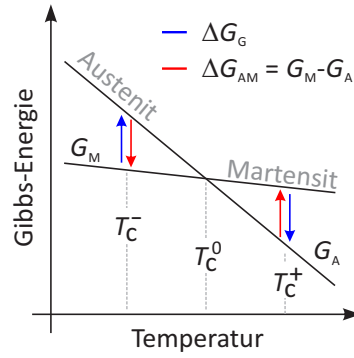


Abbildung 3.2.: Energiebilanz des displaziven Phasenübergangs.

so vollzieht sich der Übergang zur Hochtemperaturphase bei Erreichen der kritischen Temperatur $T_c = T_c^+$, während für die Richtungsumkehr $T_c = T_c^-$ gilt. Die Existenz einer Hysterese ist eine strikte Signatur des diskontinuierlichen Phasenübergangs [32].

Eine spezielle Kategorie struktureller Phasenübergänge 1. Ordnung bilden die sog. *martensitischen Phasenübergänge* (allgemein auch als *displazive Phasenübergänge* bezeichnet), welche ihren Namen dem deutschen Metallurgen Adolf Martens verdanken. Dieser beobachtete als Erster beim Härten von Stahl die diffusionslose Umwandlung von Austenit (Hochtemperaturphase) in Martensit (Tieftemperaturphase) [140]. Kennzeichen hierbei ist die diffusionslose plastische Verzerrung des Kristallgitters mit Hystereiseffekt. Der Phasenübergang vollzieht sich dabei durch Keimbildung bei hohen Ausbreitungsgeschwindigkeiten. Ursache für die Hysterese ist eine Energiebilanz zwischen der (phononengetriebenen) Verzerrungsenergie des Gitters ΔG_G und der Energiedifferenz zwischen Hoch- und Tieftemperaturphase ΔG_{AM} (vgl. Abbildung 3.2). Der Phasenübergang kann nur dann erfolgen, wenn die Änderungen der Gibbs'schen Energien zwischen martenitischer und austenitischer Phase den Beitrag der Verzerrungsenergie kompensieren. Grundidee bei diesem Phasenübergang ist, dass die atomaren Verrückungen an Eigenvektoren weicher optischer Phononenmoden gekoppelt sind [41]. Die Frequenzen dieser Moden verringern sich beim Erreichen des Phasenübergangs stetig mit der Temperatur (sog. *softening*). Während des Phasenübergangs können die Moden dann vollständig ausfrieren (sog. *freezing*).

3.2. Korrelierte Materialien, Charge-Density-Waves

In den beiden vorangegangenen Kapiteln 3.1.1 sowie 3.1.2 wurden die klassischen Ansätze zur Beschreibung von Phasenübergängen nach P. Ehrenfest und L. Landau erläutert. Grundlage beider Theorien sind thermodynamische Relationen, d.h. sie beschreiben qualitativ die Änderung makroskopischer Größen in Abhängigkeit einer oder mehrerer natürlicher Variablen (wie etwa der Temperatur). Im Rahmen ihrer Herleitung bereiten sie einen soliden und allgemeinen Überbau für die Klassifizierung von Phasenübergängen, können jedoch keinerlei Einblick in die mikroskopische Dynamik eines Systems auf eine äußere oder innere Störung gewähren. Eine strikte Identifizierung der Mechanismen und treibenden Kräfte von Phasenübergängen z.B. in kristallinen Festkörpern kann nur gelingen, indem die Beschreibung um vibronische und elektronische Freiheitsgrade erweitert wird. In einem kristallinen Festkörper ist dies jedoch aufgrund der nahezu unendlich hohen Anzahl an Freiheitsgraden und langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen exakt schlichtweg nicht möglich. Man ist daher auf die Verwendung physikalischer Modelle angewiesen, die innerhalb eines beschränkten Gültigkeitsbereichs gute Näherungen darstellen.

Drei Jahre nach der Entdeckung des Elektrons wurde im Jahre 1900 von P. Drude erstmalig ein klassisches Modell zur Erklärung elektronischer Transporteigenschaften in Festkörpern vorgestellt [44,45]. Die Grundannahme des nach seinem Erfinder benannten *Drude-Modells* ist dabei, dass sich Elektronen in Metallen wie ein klassisches ideales Gas verhalten und sich zwischen den positiv geladenen Kernen wechselwirkungsfrei und unabhängig bewegen können. So konnte z.B. das Ohmsche-Gesetz oder die Beziehung zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit hergeleitet werden. Später erweiterte Arnold Sommerfeld das Modell von Drude und gab ihm durch die Implementierung der Fermi-Dirac-Statistik eine quantenmechanische Basis. Im Rahmen der *Sommerfeld-Theorie* konnten so z.B. die spezifische Wärme oder einfache Transporteigenschaften von Metallen erklärt werden. Dennoch konnte auch das Sommerfeld-Modell nicht den qualitativen Unterschied der zum Teil dramatisch unterschiedlichen Leitfähigkeiten von Festkörpern erklären. Dies gelang erst durch das Konzept der *nahezu freien Elektronen*, welches durch Einführung eines periodischen Kristallpotentials die Wechselwirkung zwischen freien Elektronen und den positiv geladenen Atomrümpfen berücksichtigte [197]. Über die Lage des Fermi-Niveaus konnte so mithilfe der elektronischen Bandstruktur der Unterschied zwischen einem metallischen und isolierenden Verhalten erklärt werden. Elektronen werden in diesem Modell jedoch nach wie vor als unabhängig betrachtet, d.h. ihre kinetische Energie ist in erster Näherung sehr viel höher als die gegenseitige Coulomb-Wechselwirkung. Bewegen sich Elektronen im Festkörper nahezu ohne gegenseitige repulsive Wechselwirkung, so wird ihre Ausbreitung auch als *unkorreliert* bezeichnet. In vielen Materialien wurden jedoch in den letzten Jahrzehnten exotische Zustände entdeckt, die sich nur durch Korrelationseffekte der elektronischen und phononischen

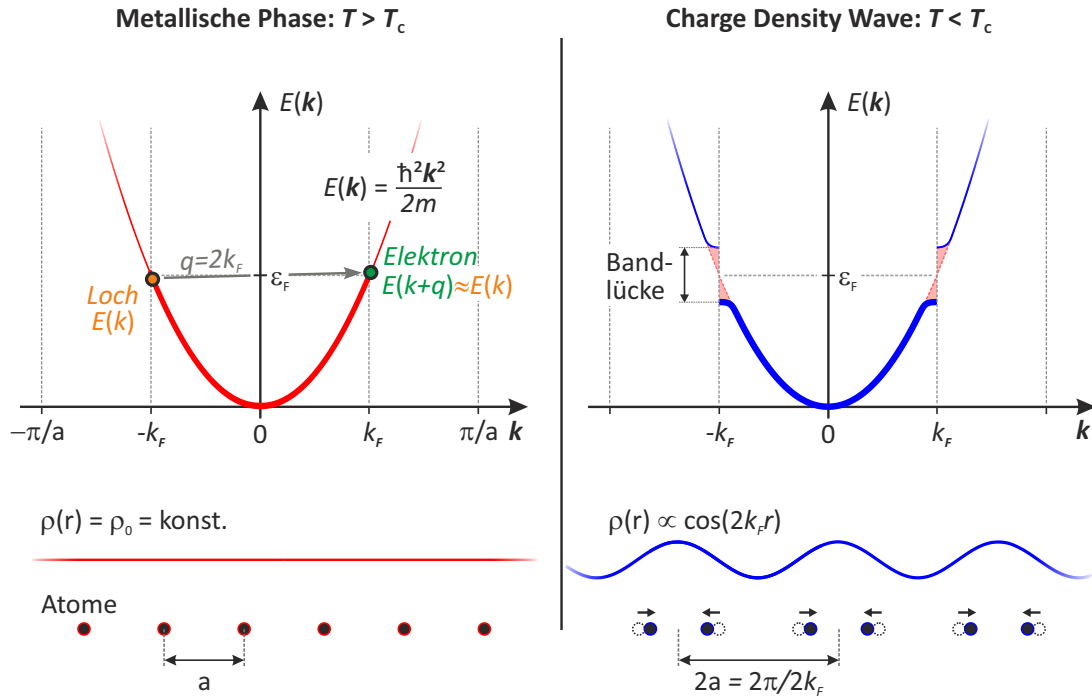


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Peierls-Instabilität in einem eindimensionalen Metall. Links: oberhalb der Phasenübergangstemperatur ist das Material ein Metall. Alle Zustände sind bis zur Fermi-Energie ϵ_F gefüllt. Die Atome sind periodisch mit der Gitterkonstanten a angeordnet. Rechts: für $T < T_c$ öffnet sich eine Bandlücke bei $k = \pm k_F$. Durch Absenkung der Zustände um ϵ_F gewinnt das System Energie für die elastische Gitterverzerrung. Es bildet sich eine Modulation der Ladungsdichte $\rho(r)$ mit doppelter Periode des Ursprungsgitters [75].

Freiheitsgrade, sowie eventuelle gegenseitige Wechselwirkungen, erklären lassen. Zu diesen Phänomenen zählen u.a. (*Hochtemperatur-*)*Supraleitung*, *Ferromagnetismus*, *Charge-Density-Waves* (CDW), *Spin-Density-Waves* (SDW), *Mott-Isolatoren* etc. Kennzeichen dieser auch als *strong correlated materials* klassifizierten Materialien ist stets das Vorhandensein temperaturinduzierter Phasenübergänge, deren charakteristisches Merkmal eine sprunghafte und ausgeprägte Änderung spezifischer Materialparameter bei Durchlaufen einer kritischen Temperatur T_c ist. Im folgenden soll das Phänomen der Charge-Density-Waves erläutert werden.

Der CDW-Zustand bezeichnet den Grundzustand eines niederdimensionalen Systems als Folge eines Phasenübergangs mit Symmetriebrechung. Kennzeichnend für die Transformation ist dabei der Übergang von einer metallischen Hochtemperaturphase in eine nichtleitende Tieftemperaturphase. Dabei kommt es zur simultanen Ausbildung einer modulierten Elektronendichte (CDW) und einer periodischen Gitterverzerrung (PLD, *Periodic Lattice Distortion*) durch eine Instabilität im metallischen Zustand. Die Ausbildung eines CDW-Zustands wurde bereits 1954 von H. Fröhlich [62] und 1955

von R. Peierls [167] unabhängig voneinander theoretisch vorhergesagt. (Der erste experimentelle Beweis dieser Theorie gelang erst 1976 durch P. Monçeau in eindimensionalen NbSe₃-Ketten [147]). Nach Peierls ist eine eindimensionale metallische Struktur am Temperaturnullpunkt nicht stabil. Grund hierfür sind elektronische Instabilitäten, da das System durch die Absenkung aller besetzten elektronischen Zustände unter das Fermi-Niveau Energie einsparen kann, wie Abbildung 3.3 (rechts) schematisch zeigt. Hierdurch öffnet sich eine Bandlücke bei $k = \pm k_F$. Durch hinreichend starke Elektron-Phonon-Kopplung muss das Gitter mit einer periodischen Verzerrung λ reagieren [62], die über

$$\lambda = \frac{\pi}{k_F} \quad (3.15)$$

mit dem Fermi-Vektor k_F verknüpft ist. Analog zur Jahn-Teller Verzerrung in Molekülen spricht man bei diesem Übergang auch von einer *Peierls-Verzerrung*. Die nötige elastische Verformungsenergie des Gitters ist dabei für kleine Auslenkungen geringer, als durch das Öffnen der Bandlücke gewonnen wird [74]. Als Folge der geänderten Dispersionsrelation ändert sich die Dichtefunktion $\rho(r)$ der freien Elektronen: oberhalb der Phasenübergangstemperatur $T > T_c$ ist diese unabhängig von der Position r . Für $T < T_c$ ist $\rho(r)$ als Folge der Störung durch die Peierls-Instabilität mit dem Wellenvektor $q = 2k_F$ moduliert, wie in Abb. 3.3 gezeigt.

3.2.1. Die Lindhard-Funktion

Die Entstehung einer modulierten Ladungsdichte bei tiefen Temperaturen kann im Rahmen der Lindhard-Theorie¹ hergeleitet werden. Diese beschreibt die Änderung der Ladungsdichte $\rho(r)$ eines freien Elektronengases auf eine im allgemeinen Fall zeitabhängige Störung. Als Maß für diese Änderung gilt dabei die elektrische Suszeptibilität $\chi(q)$, die daher auch als *response-function* bezeichnet wird.

Die Grundidee hierbei ist, dass eine externe Störung in Form von einer Ladungsdichte $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ auf ein System freier Elektronen wirkt. Dieses wiederum reagiert durch eine Ladungsverschiebung, sodass $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ eine induzierte Ladungsdichte bezeichnet. Für die gesamte Ladungsdichte $\rho^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ ergibt sich damit

$$\rho^{\text{ges}}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) . \quad (3.16)$$

Gleiches lässt sich für die jeweiligen Potentiale formulieren, also

$$\Phi^{\text{ges}}(\mathbf{r}) = \Phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \Phi^{\text{ind}}(\mathbf{r}) . \quad (3.17)$$

¹Ein Spezialfall der Lindhard-Theorie ist die Thomas-Fermi Abschirmung

3. Grundlagen zu Phasenübergängen

Gemäß der allgemeinen Definition der dielektrischen Funktion $\epsilon(\mathbf{q})$ lässt sich aus der Fouriertransformierten von $\Phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ direkt die Fouriertransformierte von $\Phi^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ über

$$\Phi^{\text{ges}}(\mathbf{q}) = \frac{\Phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})} \quad (3.18)$$

berechnen. Die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ und das entsprechende Potential $\Phi(\mathbf{r})$ sind dabei natürlich stets über die Poisson-Gleichung

$$-\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (3.19)$$

miteinander verknüpft. Im Grenzfall einer schwachen Störung besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\Phi^{\text{ges}}(\mathbf{r})$ und $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$. Durch einfache Anwendung von Gleichung 3.19 auf Gleichung 3.16 und 3.17 ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{1}{\epsilon_0 q^2} \frac{\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q})}{\Phi^{\text{ges}}(\mathbf{q})} . \quad (3.20)$$

Dabei wird der im letzten Term auftretende funktionale Zusammenhang zwischen der induzierten Ladung und dem Gesamtpotential im Rahmen der Lindhard-Theorie

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q})}{\Phi^{\text{ges}}(\mathbf{q})} \quad (3.21)$$

auch als *Lindhard-Funktion* oder *Lindhard response function* bezeichnet. $\chi(\mathbf{q})$ ist die elektrische Suszeptibilität und beschreibt die Antwort des Systems auf eine externe Störung mit dem Potential $U(\mathbf{q}, t)$. Im Falle eines schwachen Störpotentials kann $\chi(\mathbf{q})$ durch Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + eU(\mathbf{r}, t) \right) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \quad (3.22)$$

berechnet werden [73, 144, 239]. In Abhängigkeit von der Dimension D des Systems ergibt sich unter der Annahme eines zeitlich konstanten Potentials am absoluten Nullpunkt für $\chi(\mathbf{q})$ der Ausdruck

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{(2\pi)^D} \int_{1.BZ} d\mathbf{k} \frac{f_0(\mathbf{k}, 0) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}, 0)}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} . \quad (3.23)$$

Hierbei beschreibt $f_0(\mathbf{k}, T)$ die Fermi-Verteilung

$$f_0(\mathbf{k}, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (3.24)$$

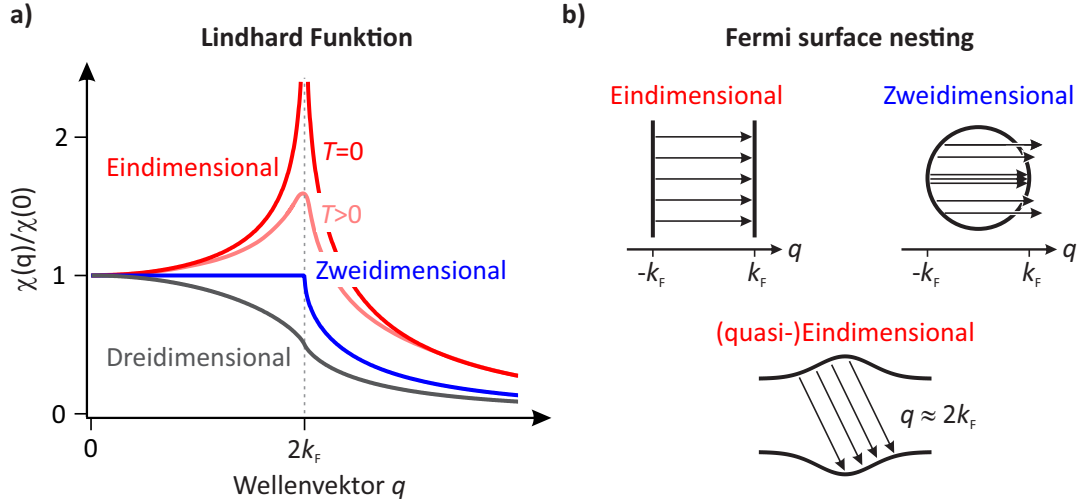


Abbildung 3.4.: a) Norm. Lindhard Suszeptibilität $\chi(q)/\chi(0)$ als Funktion des Impulsübertrags q für freie Elektronen in unterschiedlichen Dimensionen. Mit steigender Dimension wird die Singularität bei $q = 2k_F$ unterdrückt. b) Fermi surface nesting für unterschiedliche Fälle. Perfektes Nesting ist nur im eindimensionalen Fall zu erwarten, bereits in zwei Dimensionen wird das Nesting stark unterdrückt.

für ein freies Elektron mit dem Impuls \mathbf{k} und der Energie $\epsilon_{\mathbf{k}}$. Bei einer Temperatur von $T = 0$ K geht das chemische Potential μ in die Fermi-Energie ϵ_F über.

Anhand von $\chi(\mathbf{q})$ lassen sich Aussagen zur Stabilität des elektronischen Systems auf externe Störungen treffen, die mit den Wellenvektoren \mathbf{q} verknüpft sind. Der CDW-Zustand ist stets das Resultat einer solchen Störung, bei der das ursprüngliche System instabil wird. Mithilfe von Gleichung 3.23 lassen sich daher einige wesentliche Aussagen treffen, die zur Bildung einer Ladungsdichtemodulation mit der Periode \mathbf{q} führen:

- (1) $\chi(\mathbf{q}) \neq 0$ gilt nur, wenn auch $f_0(\mathbf{k}, 0) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}, 0) \neq 0$. Also ist entweder $f_0(\mathbf{k}, 0) = 0$ und $f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}, 0) = 1$ oder $f_0(\mathbf{k}, 0) = 1$ und $f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}, 0) = 0$. Zur Bildung einer Charge-Density-Wave muss also zwingend ein besetzter sowie ein unbesetzter Zustand beitragen
- (2) $\chi(\mathbf{q})$ divergiert, wenn die beiden Zustände ungefähr die gleiche Energie haben, also gilt $\epsilon_{\mathbf{k}} \approx \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$
- (3) aus (1) und (2) folgt direkt, dass beide Zustände einen um $q = 2k_F$ unterschiedlichen Impuls haben müssen

Das Zusammenspiel obiger drei Punkte wird auch als *Fermi surface nesting* bezeichnet. Alle drei Aussagen wurden im linken Teil von Abbildung 3.3 schematisch verdeutlicht.

3. Grundlagen zu Phasenübergängen

$\chi(\mathbf{q})$ lässt sich nun für den ein-, zwei- und dreidimensionalen Fall explizit berechnen [196]:

$$\begin{aligned}\chi_{1D}(\mathbf{q}) &= -\frac{2e^2 m_e}{\pi \hbar^2 k_F} \frac{k_F}{q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \\ \chi_{2D}(\mathbf{q}) &= -\frac{e^2 m_e}{\pi \hbar^2} \begin{cases} 1 & \text{für } q < 2k_F \\ 1 - \sqrt{1 - \frac{4k_F^2}{q^2}} & \text{für } q > 2k_F \end{cases} \\ \chi_{3D}(\mathbf{q}) &= -\frac{e^2 m_e k_F}{\pi \hbar^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \right]\end{aligned}\quad (3.25)$$

Alle drei Funktionen wurden in Abbildung 3.4 a) aufgetragen. Hierbei wird deutlich, dass die Tendenz zu einer Singularität in $\chi(\mathbf{q})$ mit steigender Dimension abnimmt. Für den eindimensionalen Fall divergiert $\chi(\mathbf{q})$ bei $q = 2k_F$, da die Fermifläche eines eindimensionalen Metalls lediglich aus zwei Punkten bei $\pm k_F$ besteht. Elektronen können folglich sehr effektiv in unbesetzte Niveaus mit einem Impulsübertrag vom doppelten Fermi-Wellenvektor streuen. Dieser Fall wird als *perfektes Nesting* bezeichnet und ist zur besseren Verdeutlichung in Abbildung 3.4 b) skizziert. Anhand der schematischen Fermifläche des zweidimensionalen Falls lässt sich zeigen, was auch schon in Gleichung 3.23 sichtbar wird: die Tendenz zur Ausbildung einer Ladungsdichtewelle mit $q = 2k_F$ wird maßgeblich durch die Topologie der Fermifläche, d.h. die Anzahl der Zustände in der Nähe der Fermi-Energie ϵ_F , bestimmt. Diese ist in eindimensionalen Systemen am höchsten, sodass Charge-Density-Waves überwiegend in (quasi-)eindimensionalen Systemen auftreten.

3.2.2. Temperaturabhängigkeit der elektronischen Instabilität

Die allgemeine Form der Lindhard-Funktion in 3.23 ist aufgrund der darin enthaltenen Fermi-Verteilung $f_0(\mathbf{k}, T)$ temperaturabhängig. Um die bisherigen Aussagen auf einen Temperaturbereich $T > 0$ zu erweitern, kann $\chi(\mathbf{q}, T)$ mithilfe der Relation

$$\frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \frac{x}{2} \right) \quad (3.26)$$

für die Fermi-Verteilung an der Unstetigkeitsstelle $q = 2k_F$ näherungsweise¹ berechnet werden [196]. Für ein eindimensionales Metall ergibt sich:

$$\chi_{1D}(q = 2k_F, T) \approx \frac{1}{2} \frac{m_e}{\pi \hbar^2 k_F} \ln \left(\frac{1.13 \epsilon_0}{k_B T} \right) \quad (3.27)$$

Abbildung 3.4 a) zeigt einen schematischen Verlauf der Lindhard-Funktion für $0 < T < T_c$ (hellrot).

Für $T \rightarrow 0$ zeigt Gln. 3.27 die erwartete logarithmische Divergenz von $\chi_{1D}(q = 2k_F, T)$.

¹Hierbei wird angenommen, dass $\mu \approx \epsilon_F$ und $\epsilon \ll \epsilon_F$. Letzteres erlaubt eine Linearisierung der Dispersionsrelation. Eine alternative Berechnung ist z.B. in [195] zu finden.

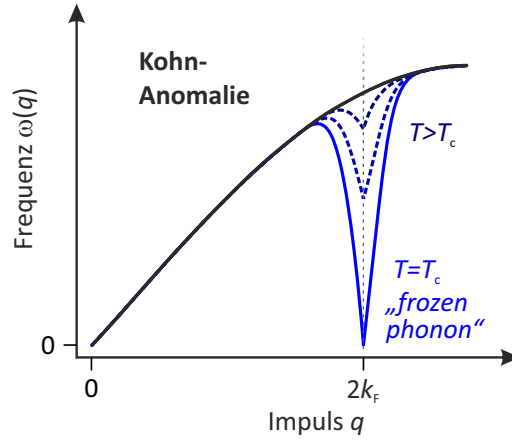


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Kohn-Anomalie anhand der Dispersionsrelation für akustische Schwingungen. Die Frequenz eines Phonons ω_q das mit der elektronischen Instabilität über $q = 2k_F$ verknüpft ist, wird bei Erniedrigung der Temperatur immer geringer (*softening*). An der Phasenübergangstemperatur T_c gilt dann $\omega_q = 0$, das Gitter verzerrt sich starr.

Die wesentlichen Aussagen dieser Näherungen sind damit

1. die elektronische Instabilität wird auch für Temperaturen $T > 0$ erwartet und
2. es existiert eine kritische Temperatur T_c , ab der die Singularität bei $q = 2k_F$ aufgehoben wird. Bei dieser Temperatur findet ein Phasenübergang zur Hochtemperaturphase statt.

3.2.3. Die Kohn-Anomalie

Die Instabilität des Elektronensystems hat infolge der Elektron-Phonon-Kopplung direkte Auswirkungen auf die Gleichgewichtspositionen der Gitteratome. Dies ist anschaulich betrachtet sehr einleuchtend, da die positiv geladenen Atomkerne die modulierte Ladungsdichte „spüren“ und sich daher durch Coulomb-Wechselwirkungen neue Gleichgewichtspositionen ergeben.

Nach Fröhlich kann die Wechselwirkung zwischen einem Gas von nicht-wechselwirkenden Elektronen der Energie ϵ_k und dem Phononensystem mit der Dispersion ω_q in zweiter Quantisierung durch einen eindimensionalen Hamiltonian der Form

$$\mathcal{H} = \sum_k \epsilon_k a_k^\dagger a_k + \sum_k \hbar \omega_k b_k^\dagger b_k + \sum_{k,q} g_q a_{k+q}^\dagger a_k (b_{-q}^\dagger + b_q) \quad (3.28)$$

beschrieben werden [62]. Dabei sind a_k^\dagger (a_k) und b_k^\dagger (b_k) die Erzeugungs(Vernichtungs)-operatoren eines Elektrons bzw. Phonons mit den jeweiligen Impulsen k und q . Der Einfachheit halber wird im Operator \mathcal{H} auf eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung verzichtet. Der dritte Term beschreibt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit der Kopp-

3. Grundlagen zu Phasenübergängen

lungskonstante

$$g_q = i \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} |q| V_q . \quad (3.29)$$

Die Masse eines Atomkerns wird hierbei mit M angegeben und $V_q = V_{k'-k}$ ist sein fouriertransformiertes Potential. Sind die Normalkoordinaten durch

$$Q_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} (b_k^\dagger + b_k) \quad (3.30)$$

gegeben, und gilt näherungsweise $g_q \approx g$, so lässt sich für kleine Verrückungen aus der Ruhelage eine Bewegungsgleichung gemäß

$$\ddot{Q}_q \approx - \left[\omega_q^2 - g \frac{2\omega_q}{\hbar} \chi(q, T) \right] Q_q \quad (3.31)$$

aufstellen. Anhand dieser ergibt sich im weiteren die renormalisierte Phononenfrequenz

$$\omega_q'^2 = \omega_q^2 \left[1 - g \frac{4g^2}{\hbar\omega_q} \chi(q, T) \right] . \quad (3.32)$$

als Resonanz zwischen Phononen und Fermielektronen

Hierbei zeigt sich nun der deutliche Einfluss der elektrischen Suszeptibilität $\chi(q, T)$ auf die Bewegung der Kerne. Da $\chi(q, T) > 0$, führt sie stets zu einer Verringerung der Phononenfrequenz ω_q , was auch als *softening* bezeichnet wird. Im Grenzfall $q = 2k_F$ divergiert $\chi(2k_F, T \rightarrow 0)$, sodass das entsprechende Phonon $\omega_{q=2k_F}' = 0$ komplett unterdrückt wird (sog. *frozen phonon*). Aufgrund der starren Verzerrung des Gitters wird nun ein struktureller Phasenübergang beobachtet.

4. Das System In/Si(111): Strukturelle Eigenschaften und Klassifikation

4.1. Die Si(111) Ausgangsfläche

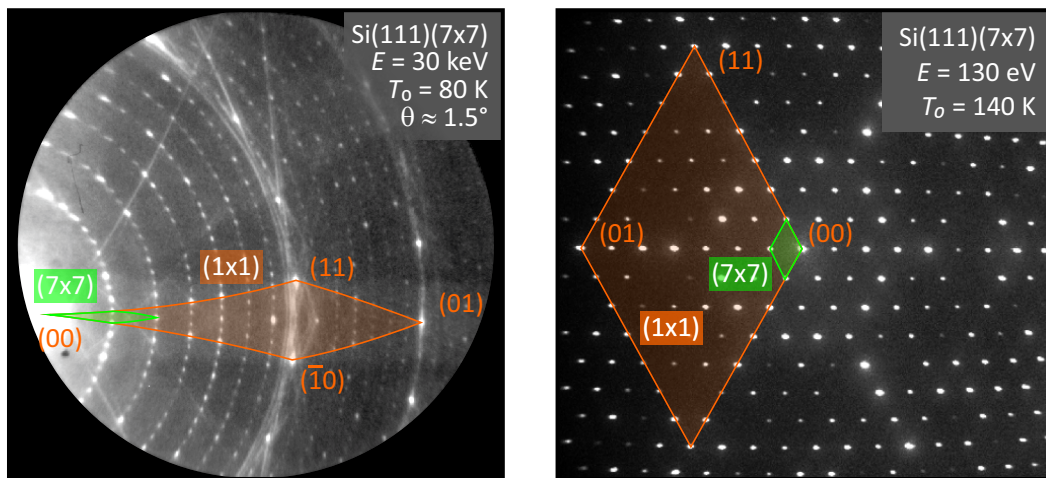


Abbildung 4.1.: Links: RHEED-Beugungsbild der Si(111)(7×7)-Oberfläche bei einer Temperatur von 80 K, einer Elektronenenergie von 30 keV und einem Einfallswinkel von $\theta \approx 1.5^\circ$. Der orange markierte Bereich markiert exemplarisch die (1×1) Einheitszelle, grün zeigt die (7×7) Einheitszelle. Rechts: Zum Vergleich ein SPA-LEED-Beugungsbild der gleichen Oberfläche bei einer Energie von 130 eV und einer Temperatur von $T_0 = 140 \text{ K}$. Auch hier wurden die jeweiligen Einheitszellen farblich markiert.

Elementares Silizium hat insgesamt 14 Elektronen, deren Konfiguration innerhalb der Elektronenhülle durch $[\text{Ne}]3s^23p^2$ beschrieben wird. Die Valenzelektronen hybridisieren in kristalliner Form, sodass jedes Atom zur Bindung vier sp^3 -Orbitale besitzt. Wird nun die Si(111)-Oberfläche durch Spalten eines Kristalls in entsprechender Richtung erzeugt, so benötigen die Atome der ersten Lage insgesamt drei sp^3 -Orbitale zur kovalenten Bindung mit der darunter liegenden Lage im Abstand von 0.78 \AA . Das verbleibende 4. Orbital reicht senkrecht zur Oberfläche ins Vakuum und wird daher auch als *dangling bond* bezeichnet. Zwecks Energieminimierung entsteht so nach dem Spalten zunächst eine metastabile (2×1) -Rekonstruktion durch Absättigung freier Bindungen [77]. Der eigentliche Grundzustand der Oberfläche ist jedoch (7×7) -rekonstruiert. Beide Phasen sind durch eine Energiebarriere voneinander getrennt, welche durch thermische Ak-

tivierung (*annealing*) überwunden werden kann: durch Heizen findet ein irreversibler $(2 \times 1) \rightarrow (7 \times 7)$ Phasenübergang auf der Oberfläche statt [16, 124]. Die geometrische Struktur der (7×7) -Rekonstruktion wurde 1985 erstmals durch Takayanagi *et al.* [209] mithilfe von Transmissionselektronenbeugung und Messungen von Binnig *et al.* [20] im Rahmen des DAS-Modells (*dimer adatom stacking fault*) erklärt. Dieses beschreibt die komplizierte Anordnung der insgesamt 102 Atome pro Einheitszelle durch 9 Dimere, 12 Adatome und Stapelfehler. Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch die hexagonale Struktur der Oberfläche anhand eines RHEED-Bildes (links) sowie eines SPA-LEED Bildes (rechts) mit eingezeichneter (1×1) (grün) sowie (7×7) (orange) Einheitszelle. Durch Erhitzen findet bei Temperaturen von $T > 850^\circ\text{C}$ eine Restrukturierung der Oberfläche in Form eines reversiblen $(7 \times 7) \leftrightarrow (1 \times 1)$ Phasenübergangs statt [58, 122, 126, 155].

4.2. Indium induzierte Rekonstruktionen auf Si(111)

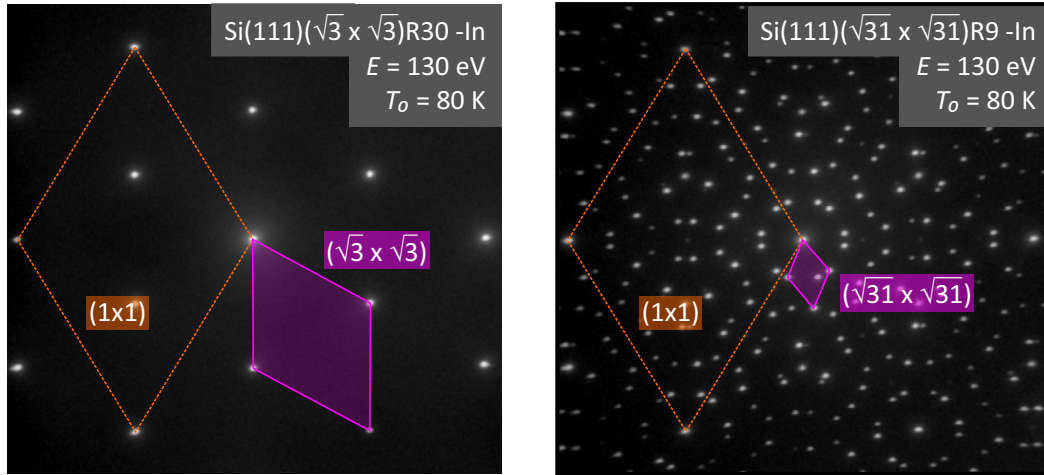


Abbildung 4.2.: SPA-LEED Beugungsbilder der Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30-In (links) sowie der Si(111)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R9-In Oberfläche, jeweils mit eingezeichneten Einheitszellen der Überstruktur (pink) und der Hauptstruktur (orange). Die Bilder wurden bei einer Elektronenenergie von 130 eV und einer Temperatur von 80 K aufgenommen. Für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruierte Oberfläche wurde das Indium 180 s bei 450°C adsorbiert und anschließend für weitere 180 s bei 600°C oberhalb der Schmelztemperatur annealed. Durch Halbieren der Annealingzeit wird der Desorptionsprozess verkürzt und es entsteht eine wohlgeordnete $\sqrt{31}$ -Rekonstruktion.

Die Absorption von Indium auf Si(111) wurde erstmals im Jahr 1964 durch Lander *et al.* mit LEED im Submonolagen-Bereich erforscht [123]. In Abhängigkeit von der Bedeckung fanden sie dabei im Bereich von $0.33 - 1$ ML ($1\text{ML} \approx 6 \cdot 10^{14}\text{cm}^{-2}$) bei Wachstumstemperaturen von 500°C unterschiedliche Rekonstruktionen, die sie als α -Si(111)(7×7)-In, α -Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-In sowie β -Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-In klassifizierten. Ein Jahr später erweiterten die Autoren das bekannte Spektrum der Phasen um

die Rekonstruktionen Si(111)($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)-In, Si(111)(2×2)-In, Si(111)(4×4)-In sowie Si(111)(24×24)-In [125]. Später folgten weitere Strukturanalysen, wobei die von Lander *et al.* vorgestellte Phase mit 24-facher Periodizität tatsächlich als ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) Phase identifiziert werden konnte. Über die Absorption von Indium auf Si(111) wurden seither leicht unterschiedliche Phasendiagramme veröffentlicht, die entweder durch RHEED [7, 12, 13, 107], STM [115, 162, 240], EELS [89] oder LEED [240] gewonnen wurden. Im Rahmen gewisser Toleranzen lässt sich so in Abhängigkeit von der Bedeckung η bei Wachstumstemperaturen zwischen 400 und 550 °C im Wesentlichen zwischen folgenden drei Phasen unterscheiden: für $\eta < 0.5$ ML entsteht auf einer sauberen Si(111)(7×7)-Oberfläche eine Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-In Phase, während bei leicht höheren Bedeckungen (und Temperaturen) von $0.4 \text{ ML} < \eta < 0.7 \text{ ML}$ die Si(111)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)-In die energetisch bevorzugte Phase ist. Bei einer Bedeckung von $0.5 \text{ ML} < \eta < 1 \text{ ML}$ wird hingegen die Si(111)(4×1)-In Rekonstruktion beobachtet. Außerhalb dieses Bereichs wurde für $\eta > 1 \text{ ML}$ bei höheren Temperaturen sowohl die Ausbildung von Mischphasen [115], (1×1)- sowie ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktionen [13, 116], oder aber Inseln [156] beobachtet. Abbildung 4.2 zeigt zwei typische LEED-Beugungsbilder einer Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30-In sowie einer Si(111)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R9-In Oberfläche. Letzere Rekonstruktion besteht aus insgesamt zwei Domänen, die um jeweils 9° relativ zum Hauptgitter des Substrats gedreht sind, woraus im reziproken Raum eine sternförmige Struktur resultiert. Die notwendigen Bedeckungen wurden durch unterschiedliche Annealingzeiten oberhalb des Schmelzpunktes erreicht (näheres s. Bildunterschrift).

4.2.1. Die Si(111)(4×1)-In Phase

Von allen bekannten Phasen auf Si(111) wurde die Si(111)(4×1)-In Oberfläche mit Abstand am intensivsten untersucht, wobei sowohl RHEED [89, 107, 154], STM [156, 162, 211], ICISS [31, 202], AED [154], AES [55, 154], XRD [22, 54, 55], PES [2] als auch DFT Rechnungen [30, 201] u.v.m. zum Einsatz kamen. Die atomare Struktur der (4×1)-rekonstruierten Phase war lange Zeit Gegenstand intensiver Diskussionen, näheres hierzu wird in Kap. 4.3.2 erläutert. Das mittlerweile anerkannte Strukturmodell geht auf Nakamura *et al.* [154] zurück und wurde später durch Bunk *et al.* [22] weiter differenziert. Demnach besteht die Oberflächeneinheit aus insgesamt vier Indium Atomen, die in einer fortlaufenden zig-zag förmigen Struktur angeordnet sind. Jeweils zwei dieser Reihen ergeben dann eine Kette, wobei zwischen diesen dann eine zusätzliche Reihe von Siliziumatomen verläuft. Die Struktur wurde in Abb. 4.3 (links, oben) mit grau unterlegter Einheitszelle schematisch verdeutlicht. Die Periodizität der Oberfläche äußert sich in der Elektronenbeugung durch drei zusätzliche Beugungsreflexe zwischen zwei Hauptstrukturreflexen, wie das darunter liegende SPA-LEED Beugungsbild zeigt. Dabei wurde die (4×1)-Einheitszelle rot unterlegt, während die orangene Zelle die (1×1)-Struktur widerspiegelt. Weiterhin ist erkennbar, dass auf der Probenoberfläche

4. Das System In/Si(111): Strukturelle Eigenschaften und Klassifikation

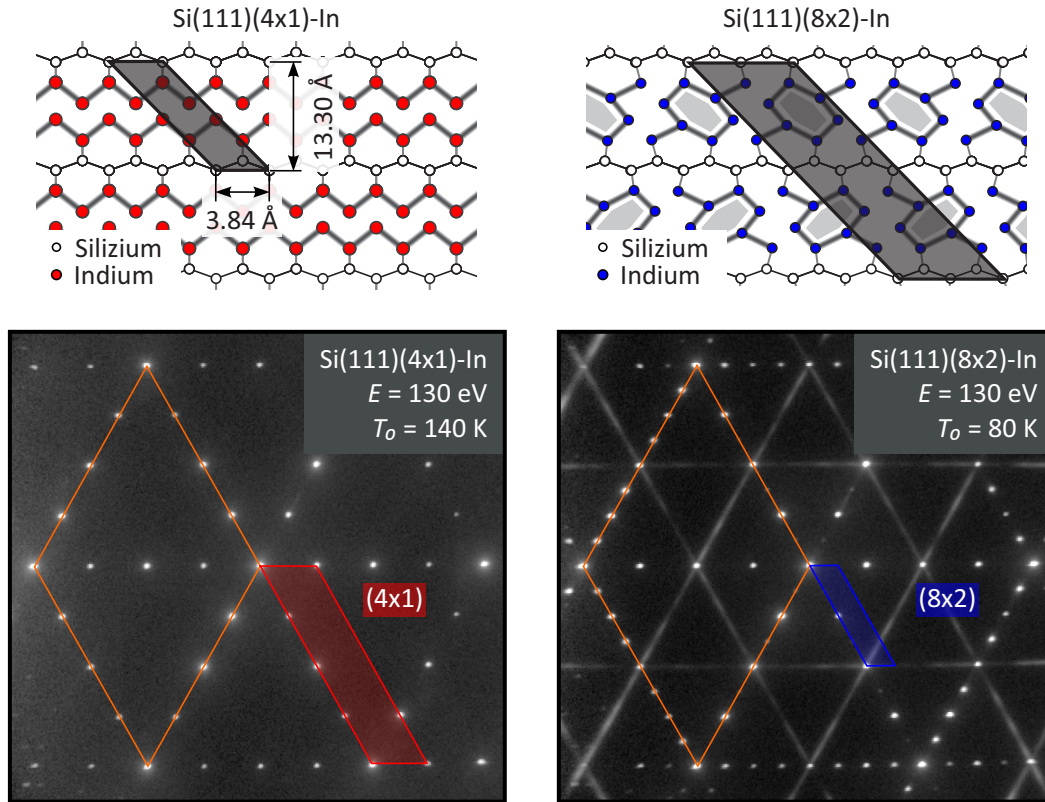


Abbildung 4.3.: Links: Schematische Struktur der zig-zag Ketten der Hochtemperaturphase mit zugehöriger Einheitszelle. Diese Periodizität zeigt sich im Beugungsbild bei einer Temperatur von $T_0 = 140 \text{ K}$ durch drei zusätzliche Reflexe zwischen den Hauptstrukturereflexen. Das Beugungsbild setzt sich insgesamt aus drei unterschiedlichen Domänenrichtungen zusammen. Rechts: Der Grundzustand dieses Systems wird durch eine gegenphasige Anordnung von Hexagonen beschrieben, bei der sich die Flächeneinheitszelle verdoppelt. In Beugungsexperimenten zeigt sich der strukturelle Phasenübergang durch zusätzliche Reflexe und Streaks. Letztere entstehen durch eine schwache Kopplung benachbarter Zellen.

insgesamt drei Domänenorientierungen vorhanden sind, die jeweils um einen Winkel von 120° zueinander gedreht sind. *Single-domain* Strukturen wurden bislang nur auf vicinalen $\text{Si}(111)$ -Oberflächen beobachtet [154], wobei hier die Richtung der Fehlneigung eine wesentliche Rolle spielt [202]. Im Jahre 2003 wurde von Kanagawa *et al.* die elektrische Leitfähigkeit der (4×1) -Phase senkrecht und parallel zur Kettenrichtung mithilfe von μ4PP vermessen [83, 102]. Sie fanden dabei heraus, dass die Leitfähigkeit in Kettenrichtung bei Raumtemperatur $\sigma_{\parallel} = (7.2 \pm 0.6) \mu\text{Scm}^{-2}$ beträgt, während senkrecht dazu mit $\sigma_{\perp} = (0.12 \pm 0.10) \mu\text{Scm}^{-2}$ ein um den Faktor $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 60$ niedrigerer Wert gemessen wurde. Die Anisotropie der Oberflächenleitfähigkeit konnte ebenfalls von Schmidt *et al.* [180] und Uetake *et al.* [218] beobachtet werden. Der eindimensionale metallische Charakter der $\text{Si}(111)(4 \times 1)\text{-In}$ Phase konnte bereits 1995 von Abukawa *et al.* mithilfe von ARPES gemessen [1] und später von Cho *et al.* durch DFT-Rechnungen bestätigt werden [30]. In Übereinstimmung mit weiteren ARPES Messungen [67, 232, 233] und *first*

principles DFT [153,216] zeigte sich, dass die Fermifläche durch insgesamt drei Bänder gebildet wird, die üblicherweise als m_1 -, m_2 - sowie m_3 -Band bezeichnet werden. Diese Bänder weisen in Kettenrichtung, d.h. in Γ - X -Richtung, eine parabolische Dispersion auf, während sie senkrecht dazu in X - M -Richtung nahezu keine Dispersion zeigen. In Richtung der zig-zag Ketten können sich Elektronen somit nahezu frei bewegen, zwischen den Ketten ist der Elektronentransport unterdrückt. Abb. 4.4 zeigt hierzu schematisch die Fermifläche der 3 Oberflächenbänder nach Ref. [5]. Hierbei wird deutlich, dass speziell das m_3 -Band mit einer Elektronenbesetzung von 50 % [1] nahezu perfekte Nesting Bedingungen aufweist [1, 148, 207, 210, 232, 233].

4.2.2. Die Si(111)(8×2)-In Phase

Durch Abkühlen der (4×1)-Struktur auf Temperaturen von unter 100 K haben Yeom *et al.* erstmals mithilfe von RHEED, STM und ARPES den reversiblen Phasenübergang zu einer (4×2) bzw. (8×2)-Struktur beobachten können [233]. Die strukturellen Änderungen der Oberfläche können leicht anhand der in Abb. 4.3 und 4.5 dargestellten Beugungsbilder in LEED- bzw. RHEED-Geometrie nachvollzogen werden: zwischen den ursprünglichen Reflexen der Hochtemperaturphase erscheinen zusätzliche scharfe Reflexe mit 8-facher Periodizität sowie Streaks mit 2-facher Periodizität. Der obere, rechte Teil von Abbildung 4.3 zeigt hierzu schematisch die atomare Struktur des Grundzustands als periodische Anordnung von verzerrten hexagonalen Blöcken [119]. Diese ergeben sich jeweils aus dem paarweisen Aufbrechen von Bindungen zweier benachbarter

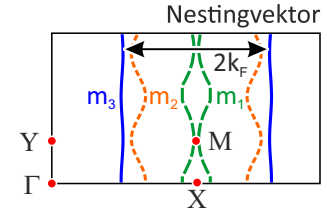


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der Fermifläche der (4×1)-Phase nach Ref. [5]. Wie dargestellt verspricht das m_3 -Band (blau) ideale Nestingbedingungen.

Ketten und deren anschließender Neubildung zwischen den Ketten. Die Streaks im Beugungsbild bei halbzahliger Position spiegeln somit die starre Verzerrung des Gitters in Kettenrichtung mit doppelter Periodizität und geringer Kopplung zwischen den Ketten wider [136]. Die Struktur wird zusätzlich durch eine gegenphasige Anordnung der Hexagone stabilisiert [201, 216], wodurch sich senkrecht zur Kettenrichtung ebenfalls eine Verdopplung der Einheitszelle ergibt. Diese strukturelle Änderung der Oberflächeneinheitszelle geht einher mit signifikanten Änderungen im Elektronensystem. Nach Tanikawa *et al.* steigt der elektrische Widerstand während des (4×1) \rightarrow (8×2)-Phasenübergangs um drei Größenordnungen von $R_{(4 \times 1)} = 2 - 3 \text{ k}\Omega$ auf $R_{(8 \times 2)} = 2 \text{ M}\Omega$ [210], was in ähnlicher Weise auch von Uchihashi *et al.* [217], Wippermann *et al.* [227] und Uetake *et al.* [218] beobachtet wurde. Park *et al.* konnten mithilfe von STM und STS auf mikroskopischer Skala das Öffnen einer Bandlücke mit dedizierter Ladungsumordnung

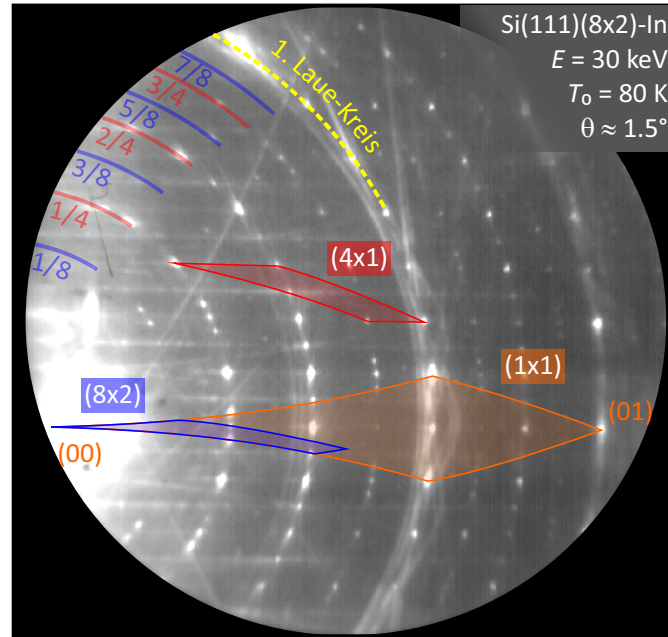


Abbildung 4.5.: RHEED-Beugungsbild der Si(111)(8×2)-In Phase bei einer Elektronenenergie von 30 keV, einer Temperatur von 80 K und einem Einfallswinkel von $\theta_{\text{inc.}} \approx 2^\circ$. Die farblich markierten Bereiche zeigen jeweils eine (1x1)- (orange), (4×1)- (rot) sowie (8×2)-Einheitszelle (blau) einer ausgewählten Domäne. Bei Erreichen der Phasenübergangstemperatur verschwinden sowohl die 1/8-, 3/8-, 5/8- sowie 7/8-Laue Kreise (blau markiert) sowie alle Streaks.

nachweisen [164], sodass der strukturelle (4×1) \rightarrow (8×2)-Phasenübergang auch den Übergang von einem Metall zu einem Isolator beinhaltet. Dies wurde durch zahlreiche experimentelle [4, 64, 164, 176, 201, 216, 217] sowie theoretische [23, 69–71, 201, 226, 227] Studien belegt. Die Größe der Bandlücke beträgt etwa $E_g \approx 100$ meV [5, 130, 207]. Das folgende Kapitel 4.3 beschäftigt sich mit der Kinetik des Si(111)(8×2) \leftrightarrow (4×1)-In Phasenübergangs auf Grundlage von temperaturabhängigen Beugungsintensitäten. Insbesondere werden in Kapitel 4.3.2 die aktuellen Modelle zur treibenden Kraft des strukturellen und elektronischen Phasenübergangs erläutert.

4.3. Der Si(111)(8×2) \leftrightarrow (4×1)-In Phasenübergang im (quasi-)thermischen Gleichgewicht

4.3.1. Vibronische Eigenschaften

Wie in Kapitel 2.2.2 bereits beschrieben, ist die elastisch gebeugte Intensität aufgrund thermisch induzierter, unkorrelierter Bewegungen der Festkörperlátome um ihre Ruhelage stets abhängig von der Temperatur der Probe. Dabei gilt: je steifer das Material, desto geringer die Intensitätsabnahme des Beugungsreflexes. Als Maß für diese Steifheit gilt die

4.3. Der Si(111)(8×2) ↔ (4×1)-In Phasenübergang im (quasi-)thermischen Gleichgewicht

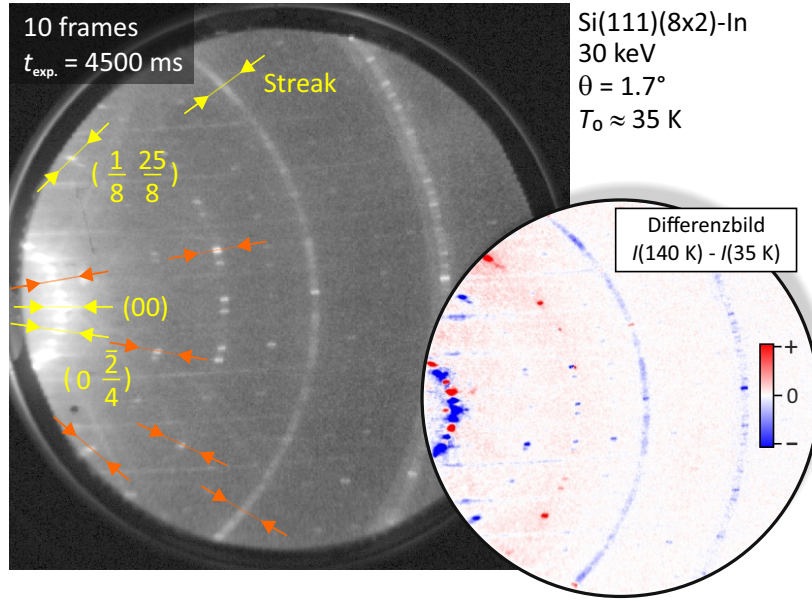


Abbildung 4.6.: Beugungsbild der Si(111)(8 × 2)-In rekonstruierten Oberfläche bei einer Temperatur von $T_0 = 35$ K. Die Elektronenenergie betrug 30 keV, der Einfallswinkel $\theta = 1.7^\circ$. Zwecks besserer Sichtbarkeit wurden hierbei insgesamt 10 Einzelbilder bei einer jeweiligen Belichtungszeit von $t_{\text{exp.}} = 4500$ ms zusammengefasst. Die farblichen Markierungen zeigen die Orientierung der Linienprofilanalyse zur Untersuchung der temperaturabhängigen Beugungsintensität. In gelb sind all jene Reflexe gekennzeichnet, deren Intensität in den folgenden Abbildungen exemplarisch gezeigt wird. Orangene Linienprofile markieren weitere ausgewertete Reflexe. Anhand des dargestellten Differenzbildes lassen sich der Intensitätsgewinn (rot) und -verlust (blau) einzelner Reflexe der hoch- bzw. niedersymmetrischen Phase bei Durchlaufen des Phasenübergangs nachvollziehen.

materialspezifische Debye-Temperatur θ_D . Die Temperaturabhängigkeit der Beugungsintensität kann im Rahmen des Debye-Modells beschrieben werden, wobei sich nach den Gln. 2.17 und 2.18 und 2.25 zwischen Beugungsintensität $I(T)$ und Temperatur T ein funktionaler Zusammenhang von

$$I_{\text{DBW}}(T) = I_0 \cdot \exp \left(-\Delta k^2 \frac{3\hbar^2}{mk_B\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \left(1 - e^{-\left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) \frac{\theta_D}{T}} \right) \right] \right) \quad (4.1)$$

ergibt. Der resultierende Impulsübertrag Δk wird dabei durch die Beugungsgeometrie bestimmt, wobei er für den Spiegelreflex trivialerweise durch die Wellenlänge λ und den Einfallswinkel θ der Elektronen nach

$$\Delta k_{(00)} = 2k_0 \sin(\theta) = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (4.2)$$

berechnet werden kann. Für einen beliebigen Reflex der Indizierung (hk) kann der resultierende Impulsübertrag $\Delta k_{(hk)}$ hingegen aus seiner individuellen Detektorposition

4. Das System In/Si(111): Strukturelle Eigenschaften und Klassifikation

$\Delta d_{(hk)}$ relativ zu jener des (00)-Reflexes $\Delta d_{(00)}$ berechnet werden [50]:

$$\Delta k_{(hk)} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta) \frac{\Delta d_{(hk)}}{\Delta d_{(00)}}. \quad (4.3)$$

Zur Bestimmung der Oberflächen(OF)-Debye-Temperatur der (8×2) - sowie (4×1) -rekonstruierten Phase wurde der Phasenübergang in einem geschlossenen Zyklus von 42 K bis 210 K sowie von 210 K bis 35 K bei einer ungefähren Heiz- bzw. Kühlrate von $dT/dt \approx \pm 0.07$ K/s durchlaufen. Dabei wurden ohne zeitliche Verzögerung Beugungsbilder mit einer Belichtungszeit von $t_{\text{exp.}} = 4500$ ms aufgenommen. Abbildung 4.6 zeigt exemplarisch ein Beugungsbild dieser Messreihe, welches zwecks besserer Sichtbarkeit durch Addition über 10 Einzelbilder bei einer Temperatur von $T = 35 - 36$ K erstellt wurde (dies entspricht demnach einer Gesamtbelichtungszeit von 45 s). Dabei betrug die Elektronenenergie 30 keV. Anhand der Position des (00)-Reflexes und des Durchmessers des 0. Laue-Kreises wurde der Einfallswinkel zu $\theta \approx 1.7^\circ$ bestimmt. Um die Dynamik der unterschiedlichen Reflexintensitäten bei Durchlaufen des Phasenübergangs zu visualisieren, zeigt Abb. 4.6 zusätzlich ein Differenzbild als Subtraktion von 10 Einzelbildern bei 140 K und 10 Einzelbildern bei 35 K. Hierbei wird deutlich, dass alle Beugungskomponenten der Tieftemperaturphase an Intensität verlieren (blau), während sowohl jene der Hochtemperaturphase als auch der thermisch diffuse Untergrund mehrheitlich an Intensität gewinnen (rot). Zur Analyse der temperaturabhängigen Beugungsintensitäten einzelner Reflexe wurden entlang der dargestellten Pfeilrichtungen Linienprofile aufgenommen und diese mithilfe eines Lorentzprofils der Form

$$I(k_x) = I_0 + m k_x + \frac{A}{(k_x - k_{x0})^2 + B} \quad (4.4)$$

angenähert. Die Amplitude des Profils ergibt sich so durch das Verhältnis der beiden Parameter A/B , die Halbwertsbreite durch $2\sqrt{B}$. Durch den Parameter m kann ferner ein eventueller Gradient in der Untergrundintensität berücksichtigt werden.

Im linken Teil von Abbildung 4.7 wurden die gemessenen Linienprofile durch den $(\frac{1}{8} \frac{25}{8})$ -Reflex (vgl. hierzu Abbildung 4.6) als Funktion der Probertemperatur im Bereich von 42 K \rightarrow 210 K \rightarrow 35 K aufgetragen. Der weiße Pfeil illustriert die zeitliche Abfolge der Datenaufnahme mit einer Gesamtzahl von 1131 Beugungsbildern. Der Impulsübertrag wurde zu $\Delta k = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet. Deutlich zu erkennen ist das abrupte Verschwinden des Reflexes bei einer Temperatur von etwa 131 K während des Aufheizens und sein ebenso abruptes Wiedererscheinen bei einer um 11 K niedrigeren Temperatur von 120 K während des Kühlvorgangs. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die zugehörige untergrundkorrigierte Amplitude A/B des Reflexes durch Anpassung mit einem Lorentzprofil nach Gleichung 4.4 als Funktion der Probertemperatur. Erwartungsgemäß spiegeln die ermittelten Werte für die Zu- (rot) und Abnahme (blau) der Substrattemperatur das

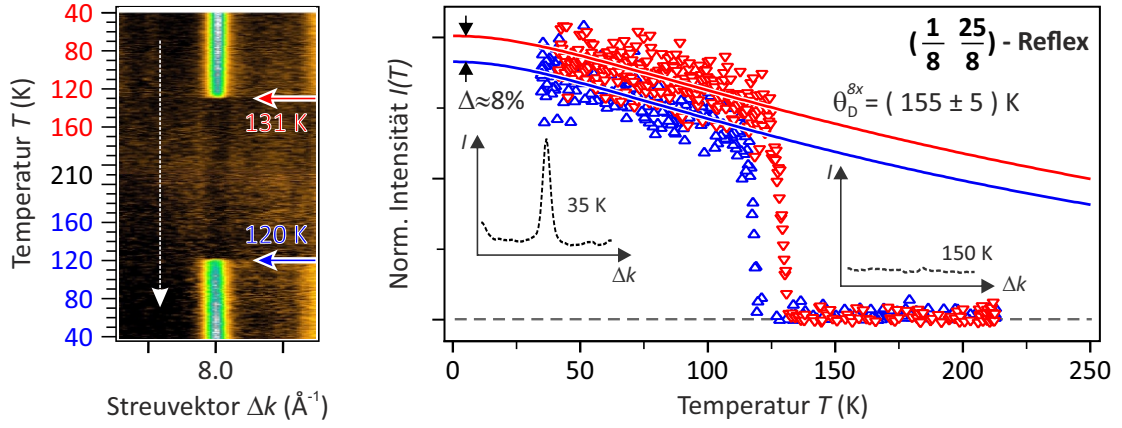


Abbildung 4.7.: Links: Linienprofil durch den in Abb. 4.6 markierten $(\frac{1}{8} \frac{25}{8})$ -Reflex als Funktion der Temperatur T von 42 K → 210 K → 40 K. Der zentrale Impulsübertrag wurde zu $\Delta k = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet. Rechts: Aus den Linienprofilen ermittelte untergrundkorrigierte Spitzenintensität als Funktion der Temperatur von 42 K → 213 K (rot) sowie von 213 K → 35 K (blau). Aus beiden Zyklen lässt sich für die 8fach-Periodizität eine mittlere OF-Debye-Temperatur von $\theta_D^{8x} = (155 \pm 5) \text{ K}$ bestimmen. Das hysteretische Verhalten der Beugungsintensität wird in Abschnitt 4.3.2 näher erläutert.

qualitative Verhalten der Linienprofile aus dem linken Abbildungsteil wider: im Temperaturbereich zwischen 131 K → 210 K → 120 K ist der Reflex vollständig verschwunden. Dies wird durch den Vergleich zweier Reflexprofile bei 35 K sowie 150 K exemplarisch verdeutlicht (vgl. Inset). Nach zweimaligem Durchlaufen des Phasenübergangs erreicht die Intensität nur noch etwa 92 % ihres ursprünglichen Wertes aufgrund von Alterungsprozessen der Oberfläche [112]. Der beobachtete Intensitätsverlust geht einher mit einer Zunahme der Halbwertsbreite um ungefähr 10 %. Konkret bedeutet dies eine Änderung der (8×2) Morphologie, d.h. eine Abnahme der mittleren Domänengröße und/oder eine partiell unvollständige Rückkehr in den Grundzustand. Gleiches wurde bereits von F. Klasing beobachtet [112, 113]. Für den $(\frac{1}{8} \frac{25}{8})$ -Reflex kann mithilfe von Gleichung 4.1 für die hexagonale Phase senkrecht zur Kettenrichtung im Intervall von [42 K, 110 K] eine OF-Debye-Temperatur von $\theta_D^{8x} = (155 \pm 5) \text{ K}$ bestimmt werden.

Analog zu obiger Analyse kann die Temperaturabhängigkeit der Streak-Intensität aus Abbildung 4.8 ausgewertet werden. Dabei war der Impulsübertrag mit $\Delta k = 14.1 \text{ \AA}^{-1}$ fast doppelt so hoch wie im Falle des Achtelreflexes, was sich durch einen deutlich ausgeprägteren Abfall der Intensität mit der Temperatur ausdrückt. Hieraus ergibt sich für die Tieftemperaturphase in Kettenrichtung eine OF-Debye-Temperatur von $\theta_D^{x2} = (163 \pm 4) \text{ K}$. Im Vergleich zu Abb. 4.7 fällt unmittelbar auf, dass sich die Intensität der Streaks während des $(4 \times 1) \rightarrow (8 \times 2)$ -Phasenübergangs fast vollständig (d.h. zu 99 %) zurückbildet, da ihr Profil in der relevanten Richtung längs der atomaren Ketten bereits maximal verbreitert ist [112, 113]. Eine Änderung der Halbwertsbreite senkrecht zu den Streaks wird nicht beobachtet.

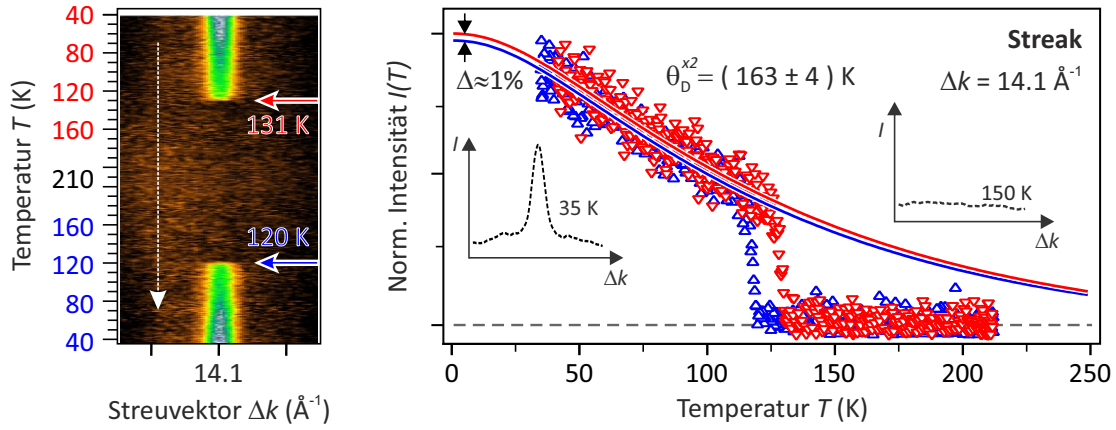


Abbildung 4.8.: (Vgl. a. Abb. 4.7). Links: Linienprofile als Funktion der Temperatur durch den in Abb. 4.6 markierten $\frac{1}{2}$ -Streak. Rechts: Normierte Intensität des Streaks als Funktion der Proben temperatur. Mithilfe des Impulsübertrags von $\Delta k = 14.1 \text{ \AA}^{-1}$ lässt sich für die 2fach-Periodizität im Intervall von $[42 \text{ K}, 110 \text{ K}]$ eine OF-Debye-Temperatur von $\theta_D^{x2} = (163 \pm 4) \text{ K}$ ermitteln.

Erwartungsgemäß stimmen die OF-Debye-Temperaturen von Streaks und Achteln unabhängig vom Impulsübertrag im Rahmen ihres Fehlers überein. Durch Analyse weiterer Achtelreflexe und Streaks (orange markiert in Abb. 4.6) lässt sich somit im Mittel für die Tieftemperaturphase eine OF-Debye-Temperatur von

$$\theta_D^{(8 \times 2)} = (159 \pm 13) \text{ K} \quad (4.5)$$

angeben.

Im Gegensatz zu allen Reflexen mit alleiniger 8facher-Periodizität sowie den markanten Streaks bilden alle übrigen Reflexe mit 4facher-Periodizität bei tiefen Temperaturen den (8×2) -rekonstruierten Grundzustand ab, während bei hohen Temperaturen an gleicher Stelle Beugungsbeiträge der (4×1) -rekonstruierten Hochtemperaturphase zu erwarten sind. Die spezielle Beugungsgeometrie, bzw. der dynamische Formfaktor $F_{hkl}(\Delta k)$, entscheidet dann über eine erhöhte Sensitivität der Beugung mit Impulsübertrag Δk relativ zur Hoch- oder aber zur Tieftemperaturphase. Für einzelne Reflexe äußert sich dann bei Durchlaufen des Phasenübergangs von der $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ Phase die strukturelle Transformation der Oberflächeneinheit zelle in einem signifikanten Intensitätsgewinn. Dies wurde in Abb. 4.9 exemplarisch anhand des $(0\frac{2}{4})$ -Reflexes gezeigt. Hierbei beträgt die relative Intensitätszunahme etwa 240 %, wobei dieser Effekt bei Reflexen mit hohem Streuvektor und geringer Intensität in der Tieftemperaturphase deutlich ausgeprägter sein kann¹. Anhand der dargestellten Reflexintensität lässt sich für die Hochtemperaturphase eine OF-Debye-Temperatur von $\theta_D^{4 \times} = (81 \pm 6) \text{ K}$ bestimmen. Dieser Wert wurde im Rahmen der Fehler von allen untersuchten (4×1) -Reflexen bestätigt, sodass sich hier

¹Im Experiment konnten Intensitätsänderungen von $> +1000 \text{ \%}$ beobachtet werden.

4.3. Der $\text{Si}(111)(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -In Phasenübergang im (quasi-)thermischen Gleichgewicht

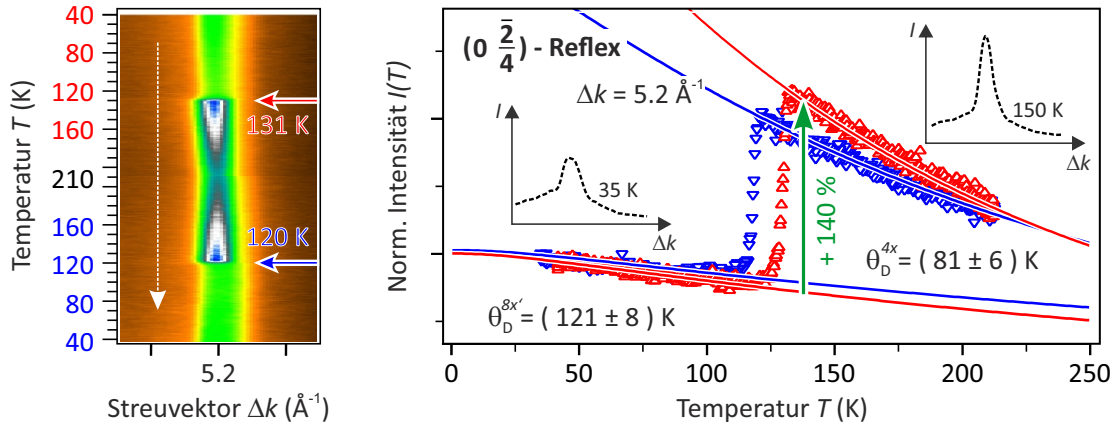


Abbildung 4.9.: (Vgl. a. Abb. 4.7). Links: Linienprofile als Funktion der Temperatur durch den in Abb. 4.6 markierten $(0 \frac{2}{4})$ -Reflex. In der Hochtemperaturphase ist dieser Reflex deutlich intensitätsstärker als in der Tieftemperaturphase. Rechts: Normierte Intensität des Reflexes als Funktion der Probentemperatur. Während des Aufheizens ist bei Durchlaufen des Phasenübergangs ein Intensitätszuwachs von 240 % zu verzeichnen. Im Intervall von [42 K, 110 K] ergibt sich hier eine OF-Debye-Temperatur von $\theta_D^{8x} = (121 \pm 8) \text{ K}$, während die Hochtemperaturphase durch eine deutlich niedrigere OF-Debye-Temperatur von $\theta_D^{4x1} = (81 \pm 6) \text{ K}$ beschrieben wird.

durch Mittelung eine OF-Debye-Temperatur von

$$\theta_D^{(4 \times 1)} = (86 \pm 11) \text{ K} \quad (4.6)$$

für die (4×1) -Rekonstruktion ergibt. Im Vergleich zu den untersuchten Achtelreflexen und Streak im Temperaturbereich bis 110 K fällt hingegen unmittelbar auf, dass die ermittelte OF-Debye-Temperatur der Tieftemperaturphase mit $\theta_D^{8x} = (121 \pm 8) \text{ K}$ einen um ungefähr 40 K signifikant geringeren Wert aufweist. Diese Abweichung konnte durch die Analyse weiterer Viertelreflexe bestätigt werden. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz wäre, dass bei Temperaturen unterhalb von T_c nicht die gesamte Probenoberfläche vollständig (8×2) -rekonstruiert ist. Vielmehr könnte die (4×1) -Phase in bestimmten Bereichen durch morphologische Defekte [112] oder Restgasatome (wie z.B. H_2 [128] oder Na [148, 189]) über eine lokale Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur stabilisiert werden. Der Anteil der (4×1) -rekonstruierten Fläche wäre damit temperaturabhängig, nimmt also z.B. mit sinkender Temperatur ab. Dieser Effekt hätte insofern ausschließlichen Einfluss auf die temperaturabhängige Intensität der Viertel-Reflexe, als dass sich $I(T)$ dann durch eine inkohärente Überlagerung von Beugungsanteilen der (4×1) - und (8×2) -rekonstruierten Bereiche ergibt. Unterhalb der Phasenübergangstemperatur bieten die Viertel-Reflexe somit keine zweifelsfreie Referenz zur Bestimmung der OF-Debye-Temperatur, während sich für $T > T_c$ die gesamte Oberfläche homogen in der metallischen Phase befindet.

Abbildung 4.10 zeigt das Debye-Waller Verhalten des Spiegelreflexes. Seinem Ur-

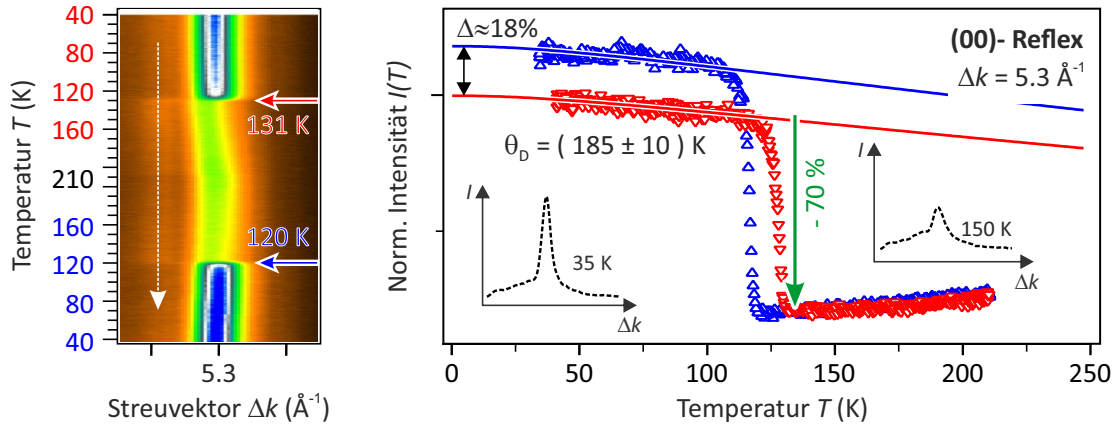


Abbildung 4.10.: (Vgl. hierzu Abb. 4.7). Links: Linienprofile als Funktion der Temperatur durch den in Abb. 4.6 markierten Spiegelreflex. Rechts: Während des Phasenübergangs verliert der (00)-Reflex etwa 70% seiner ursprünglichen Intensität. Danach zeigt sich ein Anstieg der Intensität mit steigender Temperatur, was durch Änderungen des Schichtabstandes zwischen den Indium-Ketten und dem Silizium-Substrat erklärt werden kann.

sprung entsprechend ist dieser natürlich immer als Konglomerat unterschiedlicher Streuteile der Oberfläche zu verstehen, obwohl auch hier in Abhängigkeit von der speziellen Beugungsgeometrie individuelle Streuteile der zwei unterschiedlichen Phasen überwiegen können. Im dargestellten Fall verliert der (00)-Reflex im Übergangsbereich $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ etwa 70 % an Intensität. Dieser Einbruch spiegelt somit *pars pro toto* die Dynamik der Tieftemperaturphase wieder. Entsprechend dazu wird während des Kühlens ein Intensitätsgewinn beobachtet, wobei für $T < 120$ K der Absolutwert der Intensität relativ zum ersten Zyklus um etwa 18 % erhöht ist: hier zeigt sich erneut die alterungsbedingte Veränderung der (8×2) Morphologie. In der Hochtemperaturphase zeigt der Reflex ein zum Debye-Waller Effekt konträres Verhalten, d.h. es wird ein Anstieg der Intensität mit der Temperatur beobachtet. Möglicherweise ändert sich mit steigender Temperatur der Abstand zwischen den Indium Ketten und dem Substrat, wodurch sich eine proportionale Verschiebung der aufgeweichten Braggbedingungen auf den reziproken Gitterstangen ergibt, was sich direkt auf die Beugungsintensität auswirkt. Prinzipiell müsste sich dieser Effekt dann auch in der temperaturabhängigen Intensität der 4tel-Reflexe widerspiegeln, wobei der relative Einfluss dann vom jeweiligen Impulsübertrag abhängt. Dennoch bleibt zu beachten, dass der (00)-Reflex aufgrund des ausgesprochen flachen Schnittwinkels von Ewald-Kugel und reziproker Gitterstange um ein vielfaches sensitiver auf derartige Verschiebungen der Bragg-Bedingungen ist, als Reflexe, bei denen die Gitterstangen steiler geschnitten werden. So konnte ein impulsabhängiger Einfluss einer möglichen Änderung des Lagenabstands auf die temperaturabhängige Intensität $I(T)$ der 4tel-Reflexe nicht festgestellt und daher in guter Näherung vernachlässigt werden. Im Falle tiefer Temperaturen lässt sich für den (00)-Reflex eine OF-Debye-Temperatur von $\theta_D^{(00)} = (185 \pm 10)$ K angeben. Diese im Vergleich zu den

Überstrukturreflexen erhöhte OF-Debye-Temperatur ist u.a. ein Hinweis auf inelastische Streuanteile aus dem deutlich steiferen Silizium-Substrat ($\theta_{\text{D}}^{\text{Si}} \approx 645$ K).

Die OF-Debye-Temperaturen der Hoch- und Tieftemperaturphase wurden bereits von Hashimoto *et al.* mithilfe von RHEPD (*reflection high-energy positron diffraction*) anhand des (00)-Reflexes¹ zu $\theta_{\text{D}}^{(4 \times 1)} = 80$ K sowie $\theta_{\text{D}}^{(8 \times 2)} = 130$ K bestimmt [84]. Im Rahmen der Messungenauigkeiten sind diese Werte konsistent mit den Ergebnissen aus den Gln. 4.5 und 4.6.

Im Rahmen des Debye-Modells kann der OF-Debye-Temperatur eine spezifische Frequenz ω_{D} gemäß

$$\omega_{\text{D}} = \frac{k_{\text{B}} \theta_{\text{D}}}{\hbar} \quad (4.7)$$

zugeordnet werden [73]. ω_{D} wird auch als *Debysche Abschneidefrequenz* bezeichnet, da sie aus der Normierungsbedingung für die Anzahl aller vorkommenden Moden $N = \int D(\omega) d\omega$ resultiert. Rein qualitativ kann die Abschneidefrequenz daher als Maß für die größte im Material auftretende Frequenz gesehen werden. Aus dem Vergleich der beiden ermittelten OF-Debye-Temperaturen ergibt sich somit für die Tieftemperaturphase mit $\theta_{\text{D}}^{(8 \times 2)} \gg \theta_{\text{D}}^{(4 \times 1)}$ eine signifikante Blauverschiebung im vibronischen Spektrum relativ zur Hochtemperaturphase. Diese Beobachtung ist konsistent mit experimentellen Ramanspektroskopiedaten von Fleischer *et al.* für stark lokalisierte vibronische Moden der Oberfläche in der Nähe des Γ -Punktes [57]. Obgleich dabei alle relevanten Phononen der (4×1) -Phase auch im Spektrum der (8×2) Oberfläche identifiziert werden konnten, waren sie typischerweise zu signifikant niedrigeren Frequenzen verschoben [57]. Wippermann *et al.* konnten diese charakteristische Blauverschiebung beim $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang anhand der theoretisch berechneten Zustandsdichte im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ebenfalls sehr deutlich verifizieren [180, 228]. Sie fanden heraus, dass die zusätzlichen In-In-Bindungen der Hexagone zu höheren Rückstellkräften der Atome führen, was insgesamt zu einer Versteifung der Struktur bei tiefen Temperaturen führt. Interessanterweise konnten die Autoren hieraus folgern, dass die Restrukturierung der Oberfläche durch ein empfindliches Zusammenspiel der niedrigeren totalen Energie der hexagonalen Struktur und ebenjener höheren vibronischen (und elektronischen) Entropien der Hochtemperaturphase infolge weicherer Bindungen entscheidend beeinflusst wird [180, 228].

4.3.2. Treibende Kraft

Die im vorigen Abschnitt vorgestellten repräsentativen Beugungsordnungen der 8fach-, 2fach- sowie 4fach-Periodizität zeigen, ebenso wie der (00)-Reflex, übereinstimmend ein deutliches hysteretisches Verhalten der Reflexintensität als Funktion der Proben temperatur (Abb. 4.7-4.10). Zur besseren Verdeutlichung zeigt Abb. 4.11 die Debye-Waller

¹Wie oben gezeigt, kann die Verwendung des (00)-Reflexes aufgrund inelastischer Streuphänomene zu systematischen Abweichungen in der Bestimmung der OF-Debye-Temperatur führen.

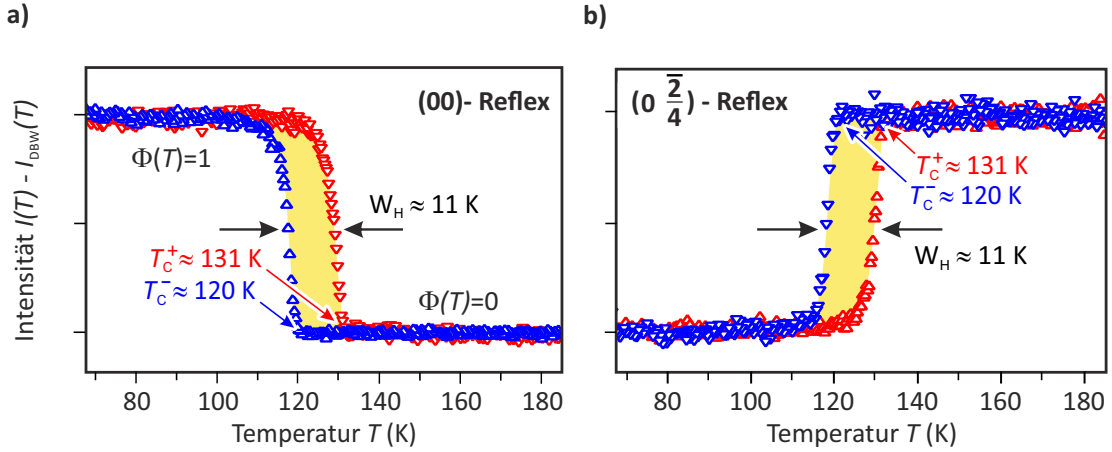


Abbildung 4.11.: a) Debye-Waller-korrigierte Reflexintensität des (00)-Reflexes aus Abb. 4.7. Die Datenpunkte spiegeln den Verlauf des Ordnungsparameters $\phi(T)$ wider [74], wobei für $\phi(T < T_c^\pm) = 1$ sowie für $\phi(T > T_c^\pm) = 0$ gilt. b) Identisch zu a) für den $(0 \frac{2}{4})$ -Reflex. Aus den ermittelten Phasenübergangstemperaturen T_c^+ und T_c^- ergibt sich eine Hysteresenbreite von $W_H \approx 11$ K.

korrigierte Reflexintensität des (00)-Reflexes in a) sowie des $(0 \frac{2}{4})$ -Reflexes in b). Abbildungsteil a) beschreibt somit den Verlauf des Ordnungsparameters $\phi(T)$ ¹ [74]. Gemäß Definition markiert nun diejenige Stelle, an der die charakteristischen Reflexe der Tieftemperaturphase während des Heizens vollständig verschwinden, bzw. die Viertelreflexe ein Maximum an Beugungsintensität erhalten, die Phasenübergangstemperatur $T_c^+ \approx 131$ K. Analoges gilt für die Gegenrichtung, wobei während des Kühlens die strukturelle Änderung erst bei $T_c^- \approx 120$ K beobachtet werden kann. Für die Hysteresenbreite W_H ergibt sich dann

$$W_H = T_c^+ - T_c^- \approx 11 \text{ K} . \quad (4.8)$$

Die Kinetik des strukturellen $(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergangs wurde bereits von F. Klasing mithilfe hochauflösender Elektronenbeugung (SPA-LEED) während des Heiz- bzw. Kühlvorgangs in einem Temperaturbereich von 80-160 K bei Heiz- bzw. Kühlraten von $dT/dt = \pm 0.05 \text{ K/s}$ bis 0.35 K/s analysiert [113]. Im Unterschied zu obiger Analyse wurden die Phasenübergangstemperaturen dabei gemäß der Bedingung $\phi(T = T_c^\pm) = 0.5$ zu $T_c^+ = 135 \text{ K}$ bzw. $T_c^- = 125 \text{ K}$ bestimmt [112]. Damit folgte für die Hysteresenbreite $W_H \approx 10 \text{ K}$ [113]. Shim *et al.* veröffentlichten später vergleichbare LEED Daten mit $T_c^+ = 131 \text{ K}$, $T_c^- = 123 \text{ K}$ sowie $W_H = 8 \text{ K}$ [187]. Die Definition der Phasenübergangstemperatur war dabei im Gegensatz zu Klasing *et al.* identisch zur oben vorgestellten Definition, d.h. $\phi(T = T_c^\pm) = 0$. Im Rahmen typischer Ungenauigkeiten bei der Vergleichbarkeit experimenteller Parameter wie Proben temperatur, Oberflächenpräparation

¹Für den $(1 \frac{2}{4})$ -Reflex kann dies nicht gefolgert werden, da hieraus $\phi(T < T_c) = 0$ bzw. $\phi(T > T_c) = 1$ folgen würde. Dies steht in fundamentalem Gegensatz zur Definition des Ordnungsparameters nach Kap. 3.1.2.

4.3. Der $\text{Si}(111)(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -In Phasenübergang im (quasi-)thermischen Gleichgewicht

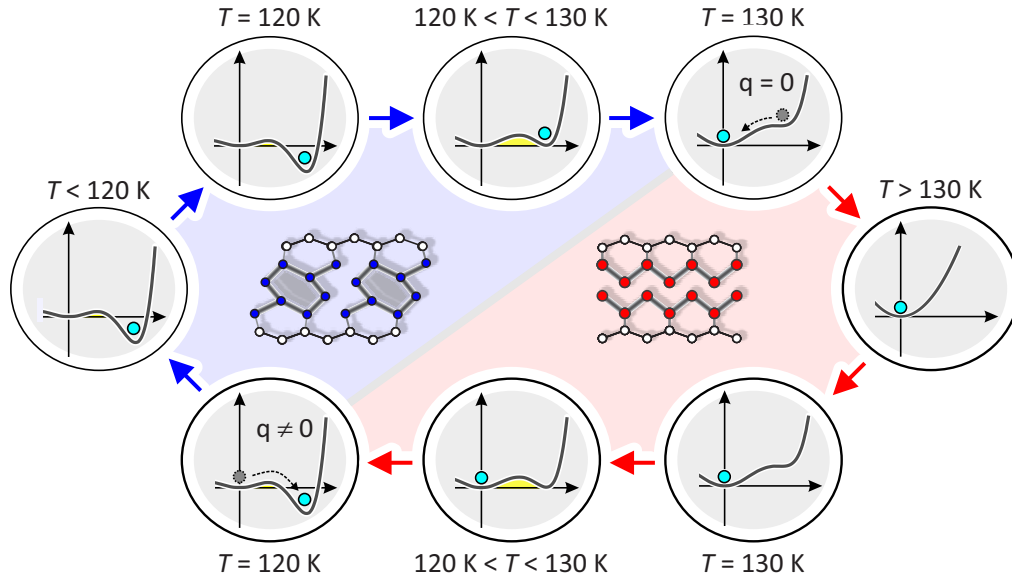


Abbildung 4.12.: Erklärendes Schema zur Existenz eines hysteretischen Effekts in der Beugungsintensität. Die PES (*potential energy surface*) beschreibt die thermodynamisch bevorzugte Struktur in Abhängigkeit von einer generalisierten Koordinate q . $q = 0$ beschreibt die (4×1) -Rekonstruktion, während $q \neq 0$ für die hexagonale Phase steht. Die Energiebarriere (gelb) zwischen beiden Phasen ist Ursprung der Hysterese.

und Zusammensetzung des Restgases ergeben damit alle drei Messungen ein konsistentes Bild insofern, als dass der strukturelle $(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ Phasenübergang im Temperaturbereich von ungefähr 120-130 K eine signifikante Hysterese mit einer typischen Breite von $W_H \approx 10$ K aufweist¹.

Gemäß Kapitel 3.1.2 ist ein Phasenübergang eindeutig durch die Existenz einer Hysterese als 1. Ordnung klassifiziert. Der Ursprung der beobachteten Hysterese kann anschaulich anhand von Abb. 4.12 c) nachvollzogen werden. Hierbei wurde die schematische PES (*potential energy surface*), d.h. die potentielle Energie des Systems, als Funktion einer generalisierten Koordinate q aufgetragen (näheres hierzu in Kap. 6.3). Ein Wert von $q = 0$ beschreibt hierbei die Anordnung in zig-zag Ketten, während die Indiumatome im Falle $q \neq 0$ in Hexagonen angeordnet sind. Bei Temperaturen von $T > 130$ K nimmt die PES einen parabolischen Verlauf an und das System befindet sich im absoluten Minimum bei $q = 0$. Bei Erniedrigung der Temperatur (in roter Pfeilrichtung) bildet sich im Bereich von $120 \text{ K} < T < 130 \text{ K}$ ein Nebenminimum bei $q \neq 0$ aus, wobei beide Minima durch eine Energiebarriere (gelb hinterlegt) voneinander getrennt sind. Bei weiterer Temperaturabsenkung verschiebt sich dann die Position des absoluten Minimums zu $q \neq 0$, wobei die Energiedifferenz zwischen beiden Phasen stetig zunimmt. Ab einem gewissen Punkt überwindet das System infolge statistischer Prozesse die Energiebarriere und es erfolgt

¹Bereits 2001 berichteten Gallus *et al.* in einer Publikation: „From our LEED data we established that the transition from a high temperature (4×1) - to a low temperature (8×2) -phase is reversible and sharp with a small hysteresis of the order 10 K around 115 K.“ [67].

4. Das System In/Si(111): Strukturelle Eigenschaften und Klassifikation

eine Restrukturierung der Oberfläche in die hexagonale Phase. Wird die Temperatur nun wieder erhöht, so befindet sich das System nun, im Unterschied zur Gegenrichtung, im Bereich von $120\text{ K} < T < 130\text{ K}$ in einem metastabilen (8×2) -rekonstruierten Zustand. Erst für $T \geq 130\text{ K}$ ist die Energiebarriere zwischen beiden Phasen verschwunden und es erfolgt der $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang.

Die Frage nach der wahren Natur und treibenden Kraft dieses reversiblen Metall-Isolator Phasenübergangs hat eine bis heute währende, langjährige Debatte ausgelöst. Im Kern geht es dabei um die Frage, ob die (4×1) -rekonstruierte Hochtemperaturphase eine thermodynamisch stabile Phase ist oder aber einen Mittelwert aus fluktuierenden (4×2) -rekonstruierten Zellen der Tieftemperaturphase darstellt. Während der Phasenübergang in ersterem Modell im wesentlichen vom Elektronensystem getrieben wird, ist in letzterem vorwiegend das Gitter verantwortlich.

Die Idee von fluktuierenden (4×2) -Zellen hat ihren Ursprung in Röntgenbeugungsmessungen (SXR) von Kumpf *et al.* im Jahre 2000 [119]. Dabei beobachteten die Autoren scharfe (8×1) -Beugungsreflexe senkrecht zur Kettenrichtung, während parallel zur Kettenrichtung selbst bei 20 K nur Beugungsstreaks anstatt wohldefinierter Reflexe mit 2facher Periodizität vorhanden waren. Dies widersprach einem Modell von Yeom *et al.* [233], wonach sich die Charge-Density Wave durch starke Kopplung phasengleich mit einer wohlgeordneten (8×2) -Rekonstruktion ausdrücken muss. Im Umkehrschluss folgerten Kumpf *et al.* daher, dass die treibende Kraft des Phasenübergangs nicht die Ausbildung einer Charge-Density Wave sein kann [119]. Cho *et al.* berechneten daraufhin mithilfe von *first principles* DFT-Rechnungen mögliche Oberflächenkonfigurationen für die Hochtemperaturphase mit (4×1) -Periodizität [30]. Im Rahmen ihrer Methodik konnten sie so argumentieren, dass die Basiseinheit der In/Si(111) Oberfläche im gesamten Temperaturbereich eine nichtleitende (4×2) -Einheitszelle sein muss, wobei diese insgesamt vier energetisch entartete Grundzustände hat. Demnach oszillieren die Atome oberhalb der Phasenübergangstemperatur chaotisch zwischen diesen Grundzuständen, sodass sich im zeitlichen Mittel eine (4×1) -Struktur ergibt. Unterhalb der Phasenübergangstemperatur seien die (4×2) -Zellen dann willkürlich in einem der vier energetischen Minima eingefroren. Das Auftreten der (8×1) -Reflexe könnte ferner durch schwache Kopplung zwischen den Ketten erklärt werden. González *et al.* griffen diesen Ansatz auf und klassifizierten den $(4 \times 1) \leftrightarrow (8 \times 2)$ -Phasenübergang in Analogie zum *dynamical fluctuations* Szenario der Sn/Ge(111)-Oberfläche [11, 53, 169] als einen Ordnungs-Unordnungs Phasenübergang [69, 70]. Der metallische Charakter der Hochtemperaturphase konnte dabei mithilfe von DFT-Rechnungen und MD-Simulationen durch eine Schermode der Indiumketten erklärt werden [70, 71]. Da der Wellenvektor dieser Schermode nicht dem Fermi-Nesting-Vektor [233] entspräche, käme auch ein Peierls-Mechanismus als treibende Kraft für den Phasenübergang nicht in Frage. Für die Klassifizierung des Phasenübergangs als 2. Ordnung stützten die Autoren ihre Theorie dabei auf Messdaten von Guo *et al.*, die durch

STM und STS eine für einen Ordnung-Unordnungs Phasenübergang typische „*gradual nature of the structural (4×1) to (8×2) transition*“ feststellten [76]. Zahlreiche experimentelle Studien widersprechen allerdings dem *dynamical fluctuations* Szenario und damit der Klassifizierung eines Phasenübergangs 2. Ordnung. Hierzu zählen Untersuchungen durch STM [163, 164, 233], STS [164], ARPES [4, 5, 207, 231, 233], RAS [57, 198], μ 4PP [210] und Röntgenbeugung [85]. Das Fehlen jedweder Signatur von strukturellen Fluktuation in Photoemissionsmessungen kann dabei als signifikanter Hinweis für ein Versagen des *dynamical fluctuations* Szenarios gewertet werden [4]. Grundlage für diese Argumentation liefern die signifikant unterschiedlichen Zeitskalen für den Photoemissionsprozess (typischerweise Femtosekunden) und der strukturellen Fluktuationen (typischerweise Pikosekunden [69]). Ahn *et al.* [4] sowie Wippermann *et al.* [198, 228] konnten ferner zeigen, dass es sich bei der Hoch- und Tieftemperaturphase um klar voneinander unterscheidbare, thermodynamisch stabile Strukturen handelt. Durch die Beobachtung der Hysterese durch Klasing *et al.* [113] und später Shim *et al.* [187] konnte abschließend bewiesen werden, dass der $(4 \times 1) \leftrightarrow (8 \times 2)$ -Phasenübergang eine Energiebarriere aufweist und damit 1. Ordnung ist. Beide Phasen sind damit voneinander zu unterscheiden, was zusätzlich eindeutig gegen ein *dynamical fluctuations* Szenario spricht. Als treibende Kraft für den strukturellen Phasenübergang schlugen Yeom *et al.* ursprünglich die Entstehung einer Charge-Density Wave durch ein konventionelles Fermi-Surface Nesting, d.h. eine klassische Peierlsinstabilität nach [74, 75], vor [233]. Es hat sich jedoch gezeigt, dass von allen drei metallischen Bändern, die typischerweise auch als m_1 –, m_2 – sowie m_3 –Band bezeichnet werden, lediglich letzteres nahezu perfektes Nesting verspricht [1, 148, 207, 210, 232, 233]. Gallus *et al.* ziehen daher die Schlussfolgerung: „*We conclude that this transition is probably driven by a similar but more complex mechanism than in a conventional Peierls transition.*“ [67]. So wurden Multiband-Peierlsmechanismen vorgeschlagen, bei denen infolge starker Wechselwirkungen aller drei Bänder durch Ladungstransfers erhöhte Nestingbedingungen erreicht werden können [5, 176, 207]. Daneben existieren noch einige eher exotische Ansätze zur Erklärung der periodischen Gitterverzerrung, wie etwa dominante van-der Waals [110] oder Vielteilchenwechselwirkungen [127]. Eine konsistente Theorie, die alle experimentellen und theoretischen Befunde hinreichend genau beschreibt, wurde bis dato nicht gefunden. Gleichwohl deuten alle bisherigen Ergebnisse auf einen komplexen Mechanismus hin, der sich alleine durch einfache Modelle wie die Peierlsinstabilität nicht beschreiben lässt. Vielmehr könnte sich der Phasenübergang erst durch ein komplexes Zusammenspiel von Energieminimierungsprozessen unter Berücksichtigung der Kopplung von Phononen und Elektronensystem ergeben. „*A good scientific theory should be explicable to a barmaid.*“, sagte einst E. Rutherford...

5. Optische Anregung der metallischen Phase

Das Kernthema dieser Arbeit befasst sich mit der Reaktion und initialen Nichtgleichgewichtsdynamik des Si(111)(8×2)-In Grundzustands auf eine ultrakurze optische Anregung. Die Experimente wurden dabei bei einer Basistemperatur von $T_0 = 30$ K durchgeführt, d.h. gem. Kapitel 4.3 etwa $\Delta T \approx 100$ K unterhalb der Phasenübergangstemperatur T_c . Aus vorigen Arbeiten von Wall *et al.* ist bereits bekannt, dass eine optische Anregung des Grundzustands bei Fluenzen von $\Phi = 2.1 \text{ mJ/cm}^2$ zu einem Schmelzen der Charge-Density Wave bei Basistemperaturen von 20 K führt [221]. Strukturell äußert sich dies in einer Aufhebung der periodischen Gitterverzerrung und der Transformation in einen transienten (4×1)-rekonstruierten Zustand [146, 221].

In diesem Kapitel werden zeitaufgelöste Messungen an der metallischen Phase als Funktion der Fluenz vorgestellt. Da diese Messungen oberhalb der Phasenübergangstemperatur, d.h. bei einer Substrattemperatur von $T_0 = 142$ K durchgeführt wurden, spiegelt die beobachtete zeitabhängige Dynamik in der Beugungsintensität ausschließlich eine transiente Temperaturerhöhung durch Elektron-Phonon-Kopplung über den Debye-Waller-Effekt wieder. Hieraus lassen sich direkt Erkenntnisse über die Dauer der phononischen An- und Abregung der (4×1)-rekonstruierten Oberfläche gewinnen. Vorwegnehmend kann an dieser Stelle bereits erwähnt werden, dass die im nachfolgenden Kapitel 6 vorgestellten Daten über den optisch getriebenen (8×2) \rightarrow (4×1)-Phasenübergang die Signatur von zwei Prozessen aufweisen, die auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Die eine Signatur resultiert dabei aus der strukturellen Änderung der Oberflächenatome, während der Ursprung der anderen eine Temperaturerhöhung der Indium-Atome widerspiegelt. Letzteres lässt sich dann unter anderem mithilfe der aus diesem Kapitel gewonnenen Ergebnisse über die zeitliche Dynamik des transienten Debye-Waller-Effekts der (4×1)-Phase identifizieren. Ferner liefern die hier vorgestellten Daten ein Maß über den Absolutwert des Temperaturanstiegs ΔT des Systems unterhalb der Phasenübergangstemperatur. Auch lässt sich aus ΔT die Absorptionswahrscheinlichkeit für Photonen approximieren. Bevor jedoch die Beschreibung und Interpretation der zeitaufgelösten Messungen an der Hochtemperaturphase erfolgt, werden im folgenden die Dynamik und relevanten Zeitskalen des Elektronen- und Phononensystems auf eine ultrakurze optische Anregung vorgestellt.

5.1. Relaxationsprozesse optisch angeregter Metalle

Trifft Licht auf eine metallische Oberfläche, so wird ein bestimmter Teil gebrochen, reflektiert und absorbiert. Im Falle einer Absorption finden u.a. plasmonische- sowie Einzelteilchen-Anregungen in Form von Elektron-Loch-Paaren statt. Insbesondere bei letzterem entstehen im Grenzfall ultrakurzer Laserpulse durch die hohen Anregungsdichten ausgeprägte Nichtgleichgewichtszustände im Material¹. Diese führen dann im weiteren Verlauf zu einer Kette unterschiedlicher Relaxationsmechanismen in den elektronischen und phononischen Subsystemen, die sich im Wesentlichen in wenige dedizierte Prozesse gliedern lassen:

- 1) Das elektromagnetische Feld des Laserpulses verursacht zunächst eine oberflächen-nahe, kohärente Polarisation des Metalls. Streuprozesse mit anderen Elektronen sowie Anharmonizitäten des Kristallpotentials zerstören jedoch die Phasenbeziehungen der Elektronen innerhalb weniger fs [19,220]. Für Cs/Cu(111) konnten z.B. Bauer *et al.* zeigen, dass der Dephasierungsprozess durch eine Zeitkonstante von (11 ± 3) fs beschrieben wird [15].
- 2) Auch unmittelbar nach der Abregung der kollektiven elektronischen Schwingung kann die Besetzungswahrscheinlichkeit im Elektronensystem unter der Annahme einer konstanten Übergangswahrscheinlichkeit noch nicht im Rahmen der Fermi-Dirac-Statistik beschrieben werden. Dem Elektronensystem kann daher in diesem Zustand noch keine spezifische Temperatur T_e zugeordnet werden. Währenddessen führen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen dann stetig zu einer Thermalisierung des Elektronensystems, d.h. die Elektronenverteilung nähert sich einer Fermi-Verteilung. Erst jetzt lässt sich für das Elektronensystem eine spezifische Temperatur T_e angeben, deren Absolutwert aufgrund der deutlich geringeren Wärmekapazität ($C_e \ll C_l$) weit oberhalb der Gittertemperatur $T_e \gg T_l$ liegt. Die Thermalisierung des Elektronensystems erfolgt typischerweise auf Zeitskalen von $\tau_{ee} < 1$ ps [14,90,206].
- 3) Durch die Anregung von Phononen über Elektron-Phonon-Wechselwirkung können die angeregten Ladungsträger nun niedrigere Energieniveaus besetzen. Es folgen anharmonische Relaxationsmechanismen im Phononensystem, die schließlich zur Thermalisierung desselben gemäß einer Bose-Einstein-Verteilung führen. Für Metalle liegen die typischen Zeiten τ_{exc} für den Energieübertrag vom elektronischen ins phononische Subsystem im Volumen im Bereich weniger ps (vgl. z.B. Gold $\tau_{exc}^{Au} = 2 - 3$ ps [90,181], Kupfer $\tau_{exc}^{Cu} = 1 - 4$ ps [51,185] und Aluminium

¹Solche Nichtgleichgewichtszustände können i.d.R. ausschließlich durch ebenjene ultrakurzen Laserpulse erzeugt werden, da cw-Laserlicht pro Atom und Pikosekunde nur etwa 10^{-6} Elektronen anregt, sodass diese einzeln angeregten Elektronen als lokale *hot spots* betrachtet werden können [90]. Die Lebensdauer dieser Einzelanregungen beträgt dann wenige fs [15].

$\tau_{\text{exc}}^{\text{Al}} = 1$ ps [237]). Die Anregung von oberflächennahen Bereichen kann hingegen deutlich verzögert stattfinden, wie es z.B. der Vergleich zwischen den Anregungszeiten von dünnen Bismuth-Schichten im Volumen von $\tau_{\text{exc}} \approx 1\text{--}5$ ps [133,205] und der Bi/Si(001)-Oberfläche mit $\tau_{\text{exc}} \approx 6\text{--}12$ ps [205,213] zeigt. Der physikalische Ursprung dessen ist bis dato nicht vollständig verstanden, deutet jedoch auf komplexe Energietransfermechanismen vom Volumen an die Oberfläche hin [205,213].

- 4) Elektronensystem und Gitter sind genau dann im thermischen Gleichgewicht, wenn $T_e = T_l$ gilt. Durch die inhomogene Anregung des Festkörpers nach dem Lambert-Beerschen Gesetz herrscht senkrecht zur Oberfläche in z -Richtung ein Temperaturgradient. Dieser ist die treibende Kraft für einen diffusiven Transport von Elektronen und Phononen, woraus nach dem Fourierschen Gesetz ein Wärmefluss j_z in Richtung des Temperaturgradienten mit

$$j_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.1)$$

resultiert [111].

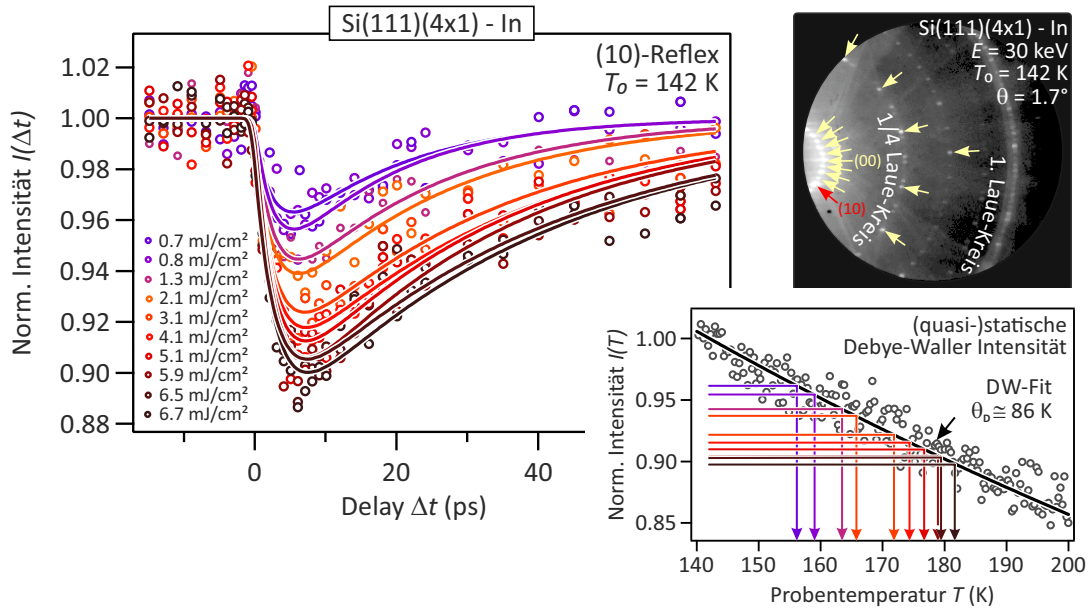


Abbildung 5.1.: Transiente Intensität des (10)-Reflexes der Si(111)(4 × 1)-In Oberfläche bei einer Basistemperatur von $T_0 = 142$ K für zehn unterschiedliche Fluenzen von $\Phi = 0.7 - 6.7$ mJ/cm². Eine (quasi-)statische Debye-Waller Kurve liefert die Möglichkeit der direkten Konversion von einem Intensitätseinbruch ΔI in eine Temperatur ΔT . Im Beugungsbild wurden mehrheitlich alle ausgewerteten Reflexe durch gelbe Pfeile markiert, der (10)-Reflex wurde hingegen mit einem roten Pfeil markiert.

5.2. Fluenzabhängigkeit der Anregung

Zur Untersuchung der Anregungsdynamik der Hochtemperaturphase wurde zunächst die Oberfläche nach der in Anhang C beschriebenen Vorgehensweise präpariert. Bei tiefen Temperaturen konnten so die typischen Signaturen der hexagonalen Phase, d.h. scharfe 8x-Beugungsreflexe sowie x2-Streaks, beobachtet werden. Daraufhin wurde die Substrattemperatur mittels des am Kryostaten befestigten Heizers auf $T_0 = 142$ K eingestellt. Während des Aufheizens vollzog sich der strukturelle Phasenübergang bei $T_c \approx 131$ K, sodass das Beugungsbild keinerlei verbleibende Signaturen der Tieftemperaturphase mehr zeigte. Die transiente Dynamik der optisch angeregten Hochtemperaturphase wurde schließlich bei zehn unterschiedlichen Fluenzen im Bereich von $\Phi = 0.7 - 6.7$ mJ/cm² untersucht. Die entsprechenden Beugungsbilder wurden bei einem Einfallswinkel von $\theta \approx 1.7^\circ$ sowie einer Elektronenenergie von $E = 30$ keV als Funktion der Verzögerungszeit Δt aufgenommen. Zwecks Vergleichbarkeit fanden diese Messungen unter denselben Streubedingungen wie die in Kapitel 4.3 vorgestellten Debye-Waller Messungen statt.

Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch am Beispiel des (10)-Reflexes die ermittelten transienten Intensitäten $I(\Delta t)$, ein Beugungsbild für negative Verzögerungszeiten $\Delta t < 0$ sowie die zugehörige temperaturabhängige Reflexintensität $I(T)$ im thermischen Gleichgewicht. Die dargestellten transienten Intensitäten wurden auch hier als normierter Spit-

zenwert einer untergrundkorrigierten Linienprofilanalyse gewonnen. Für $\Delta t > 0$ beschreiben sie den erwarteten Verlauf einer Funktion mit (mono-)exponentieller An- und zeitgleicher Abregung, deren zeitliches Verhalten jeweils durch die charakteristische Zeitkonstante τ_{exc} bzw. τ_{rec} bestimmt wird. Während der Experimente betrug die Zeitauflösung etwa $\Delta\tau_{\text{res}} \approx 1.2$ ps, sodass die experimentellen Daten schließlich durch eine Funktion der Form

$$I(\Delta t) = \int_{\mathbb{R}} d\epsilon A_{\text{norm}} \exp \left[-\frac{\epsilon^2}{w^2} \right] \begin{cases} -\Delta I^* \left(1 - \exp \left[\frac{-(t-\epsilon)}{\tau_{\text{exc}}} \right] \right) \exp \left[\frac{-(t-\epsilon)}{\tau_{\text{rec}}} \right] + 1 & \text{für } t \geq 0 \\ 1 & \text{für } t < 0 \end{cases} \quad (5.2)$$

mit $w = \Delta\tau_{\text{res}}/\sqrt{4\ln(2)}$ angenähert wurden. ΔI^* bezeichnet hierbei die numerische Amplitude der doppelexponentiellen Fitfunktion. Sie entspricht jedoch nicht dem tatsächlichen, experimentell zugänglichen Intensitätseinbruch, da die exponentielle Anregung zeitgleich durch eine exponentielle Abregung überlagert wird. Aus dem globalen Minimum von Gln. 5.2 bei

$$\Delta t_{\text{min.}} = \tau_{\text{exc}} \cdot \ln \left(\frac{\tau_{\text{rec}}}{\tau_{\text{exc}}} + 1 \right) \quad (5.3)$$

gelingt jedoch direkt die Konversion von der Amplitude ΔI^* zum tatsächlichen Einbruch ΔI gemäß

$$\Delta I = \left[\frac{\tau_{\text{rec}}}{\tau_{\text{exc}} + \tau_{\text{rec}}} \left(\frac{\tau_{\text{exc}}}{\tau_{\text{exc}} + \tau_{\text{rec}}} \right)^{\tau_{\text{exc}}/\tau_{\text{rec}}} \right] \Delta I^* . \quad (5.4)$$

So bestimmt ΔI den maximalen Absoluteinbruch der transienten Intensität. Dieser lässt sich direkt mit einem Temperatursprung ΔT verknüpfen, indem bei identischer Beugungsgeometrie das Debye-Waller Verhalten der Beugungsintensität als Kalibrationsmessung aufgenommen wird, wie anhand von Abb. 5.1 gezeigt¹. Bei der dargestellten (quasi-)statischen Debye-Waller Messung wurde zunächst die Reflexintensität $I_{\text{raw}}(T)$ durch $I(T) = I_{\text{raw}}(T)/I(142 \text{ K})$ normiert und daraufhin im Temperaturintervall von 142 K bis 200 K durch eine Exponentialfunktion der Form

$$I(T) = \exp \left(-\frac{(T - 142 \text{ K})}{\alpha_{hk}} \right) \quad (5.5)$$

mit dem reflexspezifischen, freien Parameter α_{hk} angefitet. Eine entsprechende Konver-

¹In erster Näherung kann die direkte Konversion von $\Delta I \rightarrow \Delta T$ nur für geringe Intensitätseinbrüche erfolgen, da hierbei das Debye-Waller Verhalten keine signifikanten Abweichungen von einer linearen Approximation aufweist. Ist der Intensitätssprung größer, so fällt der exponentielle Verlauf der temperaturabhängigen Beugungsintensität zunehmend ins Gewicht, sodass eine vollständige Konvertierung der transienten Intensität in eine Temperatur erfolgen muss. Bei einem Intensitätseinbruch von $\Delta I = 0.1$ beträgt die tatsächliche Abweichung von τ_{exc} weniger als 3% hin zu höheren Werten. Ab $\Delta I > 0.3$ gilt bereits $\tau_{\text{exc}}(I)/\tau_{\text{exc}}(T) < 0.9$

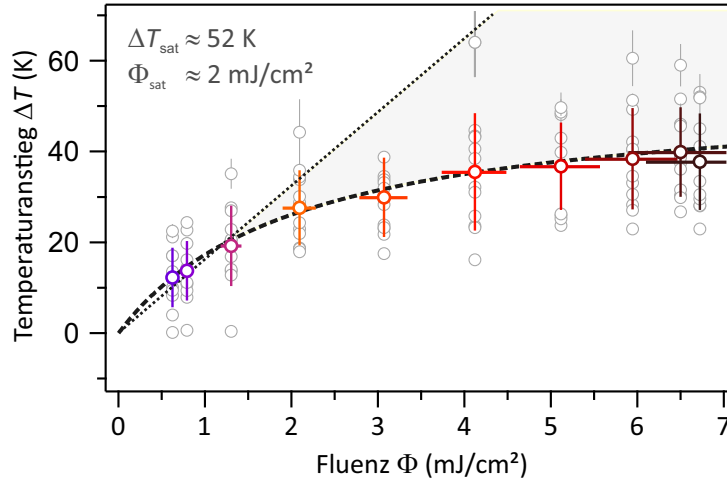


Abbildung 5.2.: Maximaler Temperaturanstieg ΔT der (4×1) -Phase als Funktion der Fluenz. Der Verlauf der Daten suggeriert für hohe Fluenzen ein sättigendes Verhalten, während für niedrigere Fluenzen von einem linearen Anstieg ausgegangen werden kann.

tierung von $\Delta I \rightarrow \Delta T$ ergibt sich somit analytisch aus

$$\Delta T = 142 \text{ K} - \alpha_{hk} \ln(\Delta I) . \quad (5.6)$$

5.2.1. Transiente Dynamik der (4×1) -Phase

Temperaturanstieg

Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse zum maximalen Temperatursprung ΔT wurden anhand aller in Abb. 5.1 markierten Reflexe gewonnen und in Abbildung 5.2 als Funktion der Laserfluenz Φ aufgetragen (graue Punkte). Da sich hierbei keine signifikante Abhängigkeit vom Impulsübertrag zeigte, wurde ferner zwecks statistischer Validität der arithmetische Mittelwert über alle Einzelergebnisse bestimmt (farbige Symbole), der jeweilige Fehler ergibt sich dann aus der Standardabweichung.

Wie Abb. 5.2 zeigt, beschreibt die maximale Gittertemperatur $\Delta T(\Phi)$ der (4×1) -Phase ein monoton ansteigendes Verhalten. Im Rahmen der oben beschriebenen Anregungsdynamik wäre hierbei ein proportionaler Zusammenhang zwischen ΔT und Φ intuitiv, da sich unter der Annahme einer konstanten Übergangswahrscheinlichkeit und unter Vernachlässigung von Mehrphotonenprozessen die Anzahl photoangeregter Elektronen proportional zur Pumpleistung verhält. Das Elektronensystem relaxiert im weiteren Verlauf durch die Anregung von Phononen, woraus eine Erwärmung des Kristallgitters folgt. Die ermittelten Daten in Abbildung 5.2 spiegeln dieses einfache Szenario jedoch nicht wieder. Zwecks weiterer Qualifizierung des fluenzabhängigen Verlaufs wurde daher in Abbildung 5.3 die erste Ableitung des Temperatursprungs nach der Fluenz $\frac{d}{d\Phi} \Delta T(\Phi)$ aufgetragen. Demnach lässt sich der fluenzabhängige Temperaturanstieg augenscheinlich

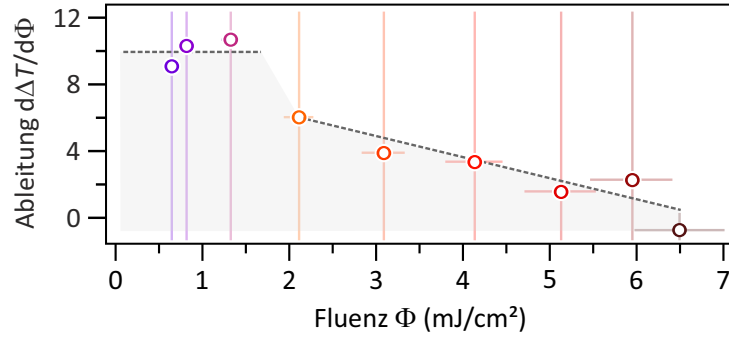


Abbildung 5.3.: Ableitung der Temperaturerhöhung ΔT nach der Fluenz Φ nach der *Central-Difference* Methode. Für niedrige Fluenzen ist $d\Delta T/d\Phi$ näherungsweise konstant, während für $\Phi \geq 2$ mJ/cm² eine stetige Abnahme der Steigung beobachtet wird. Letzteres deutet auf ein sättigendes Verhalten von $\Delta T(\Phi)$ hin.

in zwei Bereiche gliedern: für Fluenzen $\Phi \lesssim 2$ mJ/cm² beschreibt $\Delta T(\Phi)$ näherungsweise einen linearen Verlauf¹, da $\frac{d}{d\Phi}\Delta T(\Phi) \approx \text{konst.}$, während die Steigung von $\Delta T(\Phi)$ für $\Phi \gtrsim 2$ mJ/cm² kontinuierlich abnimmt. Im Grenzfall hoher Fluenzen kann demnach für die transiente Temperatur ein sättigendes Verhalten bei $\Delta T \approx 40$ K angenommen werden. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens erfolgt im Diskussionsteil.

Anregungszeitkonstante

Abbildung 5.4 zeigt die ermittelte Abhängigkeit der Anregungszeitkonstante τ_{exc} als Funktion der Pumpfluenz. In Analogie zum vorigen Absatz ließ sich hierbei für die einzelnen ausgewerteten Reflexe keinerlei Abhängigkeit vom individuellen Impulsübertrag feststellen. Somit gelingt auch hier durch Bildung des arithmetischen Mittelwerts eine Quantifikation mit höherer statistischer Signifikanz. Einzelergebnisse wurden daher in grau, der entsprechende Mittelwert farbig aufgetragen. Im Rahmen der Messungengenauigkeit zeigte die transiente Intensität im Bereich von $0 \text{ ps} < \Delta t \lesssim 6 \text{ ps}$ für alle Fluenzen einen augenscheinlich strikt monoexponentiellen Einbruch. Die in Abb. 5.4 dargestellten Daten lassen *ad hoc* einen schwachen Abfall von τ_{exc} als Funktion der Fluenz erahnen. Eine entsprechende lineare Anpassung liefert hierbei eine Steigung von $\frac{d}{d\Phi}\tau_{\text{exc}}(\Phi) = (0.05 \pm 0.04) \frac{\text{ps cm}^2}{\text{mJ}}$ mit $\tau_{\text{exc}}(0) = (2.4 \pm 0.2) \text{ ps}$. Im Mittel lässt sich ein Wert von $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle_{\Phi} = (2.2 \pm 0.3) \text{ ps}$ angeben, was, wie eingangs erwähnt, im Rahmen typischer Anregungszeiten eines Gitters durch Elektron-Phonon Kopplung bei moderaten Fluenzen liegt (vgl. Kap. 5.1, Punkt 3).

¹Bei $\Phi = 2.1$ mJ/cm² beträgt hier $\Delta T \approx 27$ K. Die transiente Temperaturerhöhung der (4×1) -Phase wurde bereits von S. Wall (geb. Möllenbeck) anhand einer Analyse des thermisch diffusen Untergrundes bei gleicher Fluenz und einer Basistemperatur von $T_0 = 200$ K zu $\Delta T \leq 5$ K bestimmt [146, 221]. Zu diesem Zeitpunkt war die Zeitauflösung des Experiments allerdings noch im wesentlichen durch den Effekt des *velocity mismatch* begrenzt und betrug etwa $\Delta\tau_{\text{res}} \gtrsim 40$ ps [98, 146]. Der von S. Wall ermittelte Wert bietet daher keine solide Referenz, da zu erwarten ist, dass das transiente Anstiegsverhalten der Temperatur infolge des dominanten Zeitauflösungsterms massiv ausgeschmiert wurde.

5. Optische Anregung der metallischen Phase

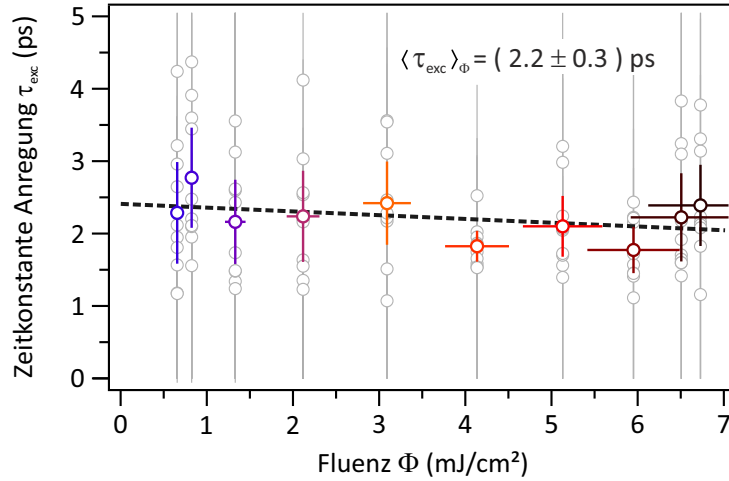


Abbildung 5.4.: Anregungszeitkonstante der metallischen (4×1) -Phase als Funktion der Fluenz. $\tau_{\text{exc}}(\Phi)$ beschreibt einen schwachen Abfall. Der Mittelwert der Datenpunkte beträgt $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle_{\Phi} = (2.2 \pm 0.3) \text{ ps}$.

Abregungszeitkonstante

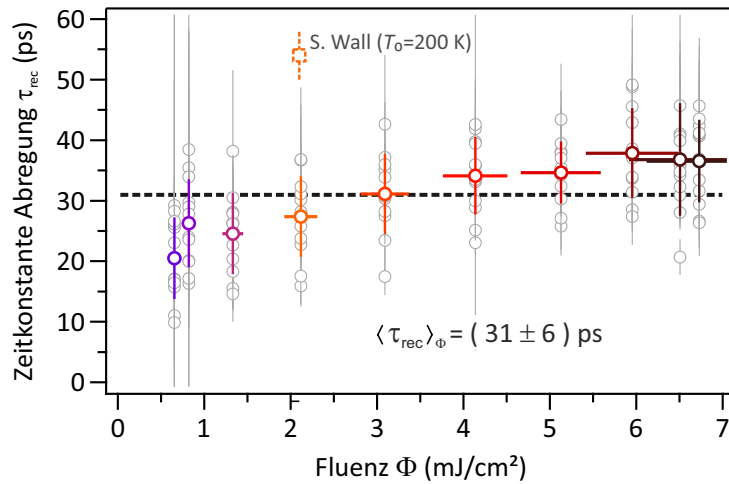


Abbildung 5.5.: Abregungszeitkonstante τ_{rec} der In-Monolage in Abhängigkeit von der Fluenz. Anhand des dargestellten Mittelwerts zeigt sich hierbei eine systematische Abweichung von einem konstanten Verhalten. Bei einer um 60 K höheren Substrattemperatur wurde τ_{rec} von S. Wall für die (4×1) -Phase ein Wert von $\tau_{\text{rec}} = (54 \pm 8) \text{ ps}$ bestimmt [146]

Bedingt durch den vergleichsweise niedrigen Absorptionskoeffizienten von Silizium von etwa $\alpha \approx 0.78 \cdot 10^3 / \text{cm}^1$ bei einer Wellenlänge von 800 nm [142], bildet sich unmittelbar nach der Anregung zwischen der (4×1) -rekonstruierten Monolage und dem Substrat ein Temperatursprung senkrecht zur Oberfläche aus. Dieser ist die treibende Kraft für einen Wärmestrom über die Grenzfläche, welcher sich in einer exponentiellen Abnahme

¹Dies entspricht einer Absorptionstiefe von $\delta = \frac{1}{\alpha} \approx 13 \text{ } \mu\text{m}$

der Gittertemperatur des Indium ausdrückt (näheres hierzu im nächsten Kapitel). Abbildung 5.5 zeigt hierzu die Abhängigkeit der Abkühlzeitkonstante $\tau_{\text{rec}}(\Phi)$ von der Anregungsfluenz. Der Mittelwert über alle Datenpunkte beträgt hierbei $\langle \tau_{\text{rec}} \rangle_{\Phi} = (31 \pm 6)$ ps (grau gestrichelt), wobei hier unmittelbar eine systematische Abweichung von einem konstanten Verhalten auffällt: die Abregungszeitkonstante nimmt im untersuchten Fluenzbereich von $\tau_{\text{rec}} \approx 20$ ps bis $\tau_{\text{rec}} \approx 37$ ps zu. Auch hierbei zeigt sich ein sättigendes Verhalten für hohe Anregungsdichten, was eine unmittelbare Abhängigkeit vom Temperatursprung zwischen Adsorbat und Substrat unterstreicht.

5.3. Diskussion der Messergebnisse

Das thermische Verhalten eines Metalls nach ultrakurzer optischer Anregung wird üblicherweise im Rahmen des ursprünglich von Anisimov *et al.* vorgestellten *Zwei-Temperatur-Modells* (2TM) beschrieben [8,9]. Dabei wird die Wärmeleitung des elektronischen und phononischen Subsystems durch zwei gekoppelte Differentialgleichungen der Form

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\nabla (\kappa_e(T_e) \nabla T_e) - g_\infty(T_e, T_l) + A(\mathbf{r}, t) \quad (5.7)$$

$$C_l(T_l) \frac{\partial T_l}{\partial t} = -\nabla (\kappa_l(T_l) \nabla T_l) + g_\infty(T_e, T_l) \quad (5.8)$$

realisiert. $g_\infty(T_e, T_l)$ bezeichnet dabei den Elektron-Phonon-Kopplungsterm, während $C_{e,l}(T_{e,l})$ und $\kappa_{e,l}(T_{e,l})$ für die Wärmekapazitäten bzw. diffusiven Wärmeleitfähigkeiten vom Gitter und Elektronensystem stehen. Einer optischen Anregung des Elektronensystems wird durch den allgemeinen Quellterm

$$A(\mathbf{r}, t) = I_0(\mathbf{r}) q(t) \cdot (1 - R) \cdot \alpha_0 \exp[-\alpha_0 z] , \quad (5.9)$$

Rechnung getragen. Das zeitliche und räumliche Profil des Laserpulses wird hierbei durch den Term $I_0(\mathbf{r}) q(t)$ festgelegt. Ferner bezeichnet R die Reflektivität des Metalls und α_0 den Absorptionskoeffizienten senkrecht zur Oberfläche in z -Richtung. Für die metallische In-Monolage sind jedoch weder $C_e(T)$ noch κ_e , κ_l oder der Kopplungsparameter $g_\infty(T_e, T_l)$ hinreichend bekannt, sodass eine numerische Behandlung der 2TM an dieser Stelle nicht durchgeführt werden kann. Wird jedoch angenommen, dass die ins Elektronensystem eingebrachte Energie ausschließlich an das Phononensystem der (4×1) -Phase koppelt, so erlaubt die Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = \underbrace{\kappa_l \frac{dT}{dz}}_{=0} + A(\mathbf{r}, t) \quad (5.10)$$

eine grobe Abschätzung über den funktionalen Zusammenhang zwischen maximaler Gittertemperatur ΔT und der Pumpfluenz, wenn beide Subsysteme im Gleichgewicht sind. z bezeichnet hierbei die Richtung senkrecht zur Oberfläche, ρ die Dichte und c_v die spezifische Wärmekapazität des Gitters. Unter Vernachlässigung eines Energieabtrags in das Substrat kann für die Monolage $z \rightarrow 0$ angenommen werden und es entfällt eine Berücksichtigung des Wärmediffusionsterms. Hat der Laserpuls im Quellterm 5.9 ein gaußförmiges Profil nach

$$q(t) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{2w^2}\right) , \quad (5.11)$$

so ergibt die Integration von Gleichung 5.10 schließlich

$$T(t) = \frac{(1-R)}{\rho c_v} \alpha_0 \underbrace{\exp[-\alpha_0 z]}_{=1} \operatorname{erf}\left(\frac{t}{\sqrt{2w}}\right) \cdot \Phi. \quad (5.12)$$

Die zeitliche Breite des Laserpulses $\Delta\tau_{\text{PP}}$ bestimmt sich hierbei aus $\Delta\tau_{\text{PP}} = w\sqrt{8\ln(2)}$. Der Term $(1-R)\alpha_0 \cdot \Phi$ gibt dann die von der Monolage absorbierte Fluenz wieder, wobei für den Absorptionskoeffizienten im folgenden als physikalisch sinnvolle Einheit $[\alpha] = 1/\text{ML}$ gewählt wurde. Gleichung 5.12 gibt somit im Falle einer konstanten Wärmekapazität, d.h. für $T > \theta_D^{(4\times 1)}$, die intuitive Erwartung eines proportionalen Zusammenhangs zwischen ΔT und Φ wieder. Dieses Verhalten wurde bereits für niedrige Fluenzen mit $\Phi < 3 \text{ mJ/cm}^2$ z.B. in Heteroschichtsystemen wie dünnen Bismuth-Filmen auf Silizium-Substraten [78, 186], sowie auch in freistehenden Bismuth-Filmen [183] beobachtet. Zwecks weiterer quantitativer Analyse der Messdaten werden zunächst sowohl für die Massendichte als auch die Wärmekapazität spezifische Zahlenwerte approximiert.

Die Oberflächeneinheit zelle der (4×1) -Phase hat nach Abbildung 4.3 einen Flächeninhalt von $A_{(4\times 1)} \approx 51.1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, woraus sich pro Monolage (ML) eine Massendichte ρ^* zu

$$\rho_{(4\times 1)}^* = \frac{4 \cdot m_{\text{In}}}{A_{(4\times 1)}} \approx 1.5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2}. \quad (5.13)$$

formulieren lässt. Das Sternchen (*) soll dabei andeuten, dass es sich hierbei im Vergleich zur konventionellen Angabe einer Massendichte mit Einheit kg/m^3 tatsächlich um eine *Flächen-Massendichte*, d.h. die Angabe einer Massendichte in kg/m^2 , handelt.

Die Kenntnis der Debye-Temperatur erlaubt eine hinreichend genaue Approximation der spezifischen Wärmekapazität c_v im Rahmen des Debye-Modells. θ_D wurde in Kapitel 4.3.1 anhand von Debye-Waller Messungen zu $\theta_D^{(4\times 1)} = (86 \pm 11) \text{ K}$ bestimmt. Für die spezifische Wärmekapazität ergibt sich so im untersuchten Temperaturbereich von $T \in [140 \text{ K}, 180 \text{ K}]$ ein mittlerer Wert von

$$c_v^{(4\times 1)} = (213 \pm 2) \frac{\text{J}}{\text{kg K}}. \quad (5.14)$$

Wie Abb. 5.2 und 5.3 zeigen und oben diskutiert, beschreibt der Temperaturanstieg $\Delta T(\Phi)$ der (4×1) -Phase für geringe Fluenzen von $\Phi < 2 \text{ mJ/cm}^2$ näherungsweise einen linearen Verlauf. Unter Berücksichtigung der Bedingung $\Delta T(0) = 0$ liefert der in Abb. 5.2 dargestellte lineare Fit hierbei

$$\Delta T(\Phi) = (16 \pm 1) \cdot \Phi \frac{\text{K cm}^2}{\text{mJ}}. \quad (5.15)$$

Zusammen mit der oben bestimmten Dichte $\rho_{(4\times 1)}^*$ und Wärmekapazität $c_v^{(4\times 1)}$ der (4×1) -Phase gelingt somit über Gleichung 5.12 für $t > \Delta\tau_{\text{PP}}/2$ eine Abschätzung über die

5. Optische Anregung der metallischen Phase

absorbierte Fluenz Φ_A bei niedrigen Anregungsdichten:

$$\Phi_A = (1 - R) \alpha_0 \cdot \Phi = (5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \Phi . \quad (5.16)$$

Unter den oben genannten Randbedingungen lässt sich hieraus folgern, dass im Bereich niedriger Fluenzen nur etwa 0.05% der Photonen von den Indiumketten absorbiert werden bzw. zu einer Erwärmung der Oberfläche beitragen.

Für hohe Fluenzen weicht die maximale Gittertemperatur $\Delta T(\Phi)$ hingegen von der oben beschriebenen Proportionalität signifikant ab, was unmittelbar auf einen nichtlinearen, fluenz-abhängigen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\Phi)$ hindeutet. Nichtlineare Absorption wurde bereits in zahlreichen Materialien beobachtet, darunter z.B. in Graphen [134, 230] und in Goldfilmen [177] und ist fundamentale Grundlage für die Funktion von sättigbaren Halbleiterabsorbern in Festkörperlaseren [108, 109]. Die Grundidee hierbei ist, $\alpha(\Phi)$ als lineare Funktion der Besetzungsdifferenz ΔN zwischen den absorbierenden und angeregten Niveaus des Materials (in nebenstehender Abbildung durch N_{ab} bzw. N_{an} bezeichnet) zu beschreiben [39, 132, 225]. Im Grenzfall geringer Laserintensitäten kann dann davon ausgegangen werden, dass sich die Relaxations- und Absorptionsraten im Elektronensystem kompensieren [132], sodass sich ein stationäres Gleichgewicht nach $dN/dt = 0$ einstellt. Die elektronische Besetzungsdichte ist folglich näherungsweise konstant und für den Absorptionskoeffizienten wird $\alpha(\Phi) = \alpha_0$ erwartet. Mit zunehmender Anregungsdichte übersteigt jedoch die Zahl angeregter Elektronen jene, die gleichzeitig relaxieren (vgl. Abb. 5.6). Für die Besetzungsdifferenz folgt dann $\Delta N \rightarrow 0$ und die Anzahl photoangeregter Elektronen erreicht einen maximalen Wert, da alle infrage kommenden elektronischen Zustände temporär besetzt sind. Dies wurde im unteren Teil von Abb. 5.6 schematisch verdeutlicht. In einem solchen Fall lässt sich der Absorptionskoeffizient durch

$$\alpha(\Phi) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{\Phi}{\Phi_{sat}}} \quad (5.17)$$

mit der Sättigungsfluenz Φ_{sat} beschreiben [39]. Unter Berücksichtigung dieser Nichtlinearität von $\alpha(\Phi)$ in Gleichung 5.12 kann der Verlauf von $\Delta T(\Phi)$ in Abbildung 5.2 (schwarz gestrichelte Linie) mit

$$\Delta T(\Phi) = \frac{(0.008 \pm 0.001)}{\rho c_v} \cdot \frac{\Phi}{1 + \frac{\Phi}{\Phi_{sat}}} \frac{\text{K cm}^2}{\text{mJ}} , \quad (5.18)$$

hinreichend genau beschrieben werden, wobei die Abweichung vom linearen Verhalten

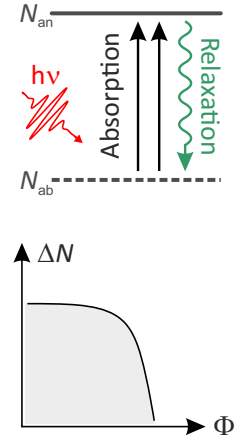


Abbildung 5.6.:
Oben: Termschema
Anregung, Unten:
Besetzungsdifferenz
 ΔN gegen Fluenz Φ

zu $\Phi_{\text{sat}} = (2.0 \pm 0.2) \text{ mJ/cm}^2$ bestimmt wurde.

Wie bereits beschrieben, wird durch den Laserpuls senkrecht zur Oberfläche zwischen Adsorbat und Substrat eine thermische Nichtgleichgewichtssituation erzeugt, da die Absorption infraroter Strahlung in Silizium nur äußerst schwach ausgeprägt ist (vgl. Anhang C). Zusammen mit der hohen Wärmeleitfähigkeit von $\kappa_{\text{Si}} = 13.9 \text{ W/K cm}$ [68] kann daher während der Experimente in guter Näherung von einer konstanten Substrattemperatur von $T_{\text{Si}} = 142 \text{ K}$ ausgegangen werden. Diese Situation lässt sich anschaulich abstrahieren, indem zunächst allgemein zwei unterschiedliche Systeme α und β mit jeweils verschiedener Temperatur mit $T_\alpha > T_\beta$ betrachtet werden, welche in direktem Kontakt zueinander stehen. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik muss nun über die Grenzfläche von System α nach System β solange ein Wärmestrom fließen, bis beide Systeme durch eine einheitliche Temperatur T_{eq} mit $T_\beta < T_{eq} < T_\alpha$ beschrieben werden. Unterscheiden sich zudem α und β durch ihre physikalischen Eigenschaften, gilt also allgemein für beide Materialien $\alpha \neq \beta$, so stellt die Grenzfläche einen Bruch der elastischen Materialkonstanten der angrenzenden Materialsysteme dar. Dieser wirkt als intrinsischer Widerstand für den Energietransport \dot{q} von α nach β , welcher sich in einem Temperatursprung¹ im Temperaturprofil senkrecht zur Oberfläche äußert [208]. Dieser Effekt wurde erstmals im Jahr 1941 von P. Kapitza zwischen kristallinem Kupfer und superfluiden Helium beobachtet [103]. Die Änderung der Wärmeenergie pro Zeit \dot{q} , Fläche A und Temperatursprung $\Delta T_{\alpha\beta} = T_\alpha - T_\beta$ kann dabei analog zum Fourierschen Gesetz durch eine grenzflächenspezifische Proportionalitätskonstante $\sigma_{\alpha\beta}$ angegeben werden [208]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\dot{q}}{A \Delta T_{\alpha\beta}}. \quad (5.19)$$

Für die zeitliche Änderung der Wärmeenergie eines Materials mit Dicke d_χ und Querschnittsfläche A lässt sich außerdem allgemein

$$\begin{aligned} \dot{q} &= -m_\chi \cdot c_{v,\chi} \cdot \frac{\partial T_\chi}{\partial t} \\ &= -\rho_\chi d_\chi A \cdot c_{v,\chi} \cdot \frac{\partial T_\chi}{\partial t} \end{aligned} \quad (5.20)$$

formulieren, wobei m_χ die Masse und $c_{v,\chi}$ die spezifische Wärmekapazität bezeichnet. Hierbei steht der Index χ entweder für das System α oder β . Durch Kombination von Gleichung 5.19 und 5.20 lässt sich schließlich für den Temperaturverlauf T_α eine exponentielle Abnahme gemäß

$$T_\alpha \propto \exp\left(-\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{c_{v,\alpha} \rho_\alpha d_\alpha} \cdot t\right) + T_\beta \quad (5.21)$$

¹Dieser Temperatursprung ist eine echte Unstetigkeit und unterscheidet sich daher fundamental von einem Temperaturgradienten, welcher sich üblicherweise aus einem endlichen Kontaktwiderstand ergibt.

mit der charakteristischen Zeitkonstante

$$\tau_{\text{rec}} = \frac{c_{v,\alpha} \rho_\alpha d_\alpha}{\sigma_{\alpha\beta}}. \quad (5.22)$$

bestimmen. Aus dem zeitlichen Abkühlverhalten eines Systems mit definierter Grenzfläche lässt sich somit der charakteristische Wärmestrom über selbige pro Fläche und Temperatur bestimmen. $\sigma_{\alpha\beta}$ wird daher häufig auch als Grenzflächenwärmeleitfähigkeit (TBC, *thermal boundary conductance*) bezeichnet, wobei diese Bezeichnung historisch und experimentell betrachtet eher für Systeme mit einer volumenähnlichen, stetigen phononischen Zustandsdichte verwendet wird. Verschiedene Modelle erlauben dann eine theoretische Approximation von $\sigma_{\alpha\beta}$ unter Berücksichtigung der individuellen materialspezifischen Konstanten [208]. Um jedoch eine bewusste Abgrenzung zu dem hier untersuchten System herzustellen, welches aufgrund seiner niedrigeren Dimensionalität im Vergleich zu einem dreidimensionalen Festkörper sicherlich eine deutlich diskretere phononische Zustandsdichte aufweist, sollte $\sigma_{\alpha\beta}$ eher als ein Kopplungsparameter der Schwingungsmoden der In-Monolage an das Si-Substrat betrachtet werden. In diesem Sinne lässt sich auch für eine Monolage der Parameter d_χ in Gleichung 5.20 nicht definieren, sodass unter Wahrung der physikalischen Einheiten das Produkt $\rho_\chi \cdot d_\chi$ durch die Flächen-Massendichte ρ^* aus Gleichung 5.13 ersetzt werden muss. Aus der beobachteten mittleren Abkühlzeitkonstante in Höhe von $\langle \tau_{\text{rec}} \rangle_\Phi = (31 \pm 6)$ ps ergibt sich dann, dass die vibronische Kopplung der Indium-Monolage zur Si(111)-Oberfläche bei $T_{\text{Si}} = 142$ K durch einen mittleren Energietransfer pro Sekunde, cm^2 und Kelvin von

$$\langle \sigma \rangle = (1031 \pm 207) \frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \text{ K}} \quad (5.23)$$

bestimmt ist. Der beobachtete Anstieg von τ_{rec} mit der Fluenz deutet auf eine temperaturabhängige Verringerung von σ von $(1420 \pm 750) \text{ W/cm}^2 \text{ K}$ bei $\Phi = 0.65 \text{ mJ/cm}^2$ bis $(870 \pm 230) \text{ W/cm}^2 \text{ K}$ bei $\Phi = 6.7 \text{ mJ/cm}^2$ hin. Dieser Verlauf der Messdaten wirft Fragen auf, da mit steigender Adsorbattemperatur anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkungsprozesse an der Grenzfläche eher zu einer Erhöhung von σ führen [46, 91]. In Kapitel 4.3.1 wurde anhand des atypischen Verhaltens der Intensität des (00)-Reflexes mit der Temperatur vermutet, dass sich der Lagenabstand zwischen Adsorbat und Substrat mit steigender Temperatur vergrößert. Dies könnte sich u.a. auch in einer Verringerung der vibronischen Kopplung äußern und damit den Wärmestrom ins Substrat reduzieren.

Der experimentell ermittelte Wert von $\langle \sigma \rangle$ ist im Rahmen der Fehlertoleranz identisch mit jenem der Bi/Si(001)-Grenzfläche von $\sigma = (1026 \pm 125) \text{ W/cm}^2 \text{ K}$ [98], welche ebenfalls eine Metall/Halbleiter-Grenzfläche, jedoch mit voll ausgebildeter phononischer Zustandsdichte darstellt [118]. Für die Grenzfläche zwischen einem In- und Si-Kristall lässt sich σ_{TBC} für Temperaturen $T > \theta_D$ unter Vernachlässigung anharmonischer Pro-

zesse im Rahmen des *diffuse mismatch models* [208] berechnen. Hierzu wurden zunächst die longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten $v_L^{[111]}$ und $v_T^{[111]}$ aus den bekannten elastischen Materialkonstanten c_{ii} für Indium [24] und Silizium [143] nach

$$v_L^{[111]} = \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3\rho}} \quad (5.24)$$

$$v_T^{[111]} = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12} + c_{44}}{3\rho}} \quad (5.25)$$

im relevanten Temperaturbereich mit den angegebenen Dichten ρ aus Anhang C berechnet. Für Indium ergibt sich so $v_L^{[111]} = 2700$ m/s und $v_T^{[111]} = 933$ m/s, während ein Siliziumkristall deutlich höhere Schallgeschwindigkeiten von $v_L^{[111]} = 9396$ m/s und $v_T^{[111]} = 5111$ m/s aufweist. Die Transmissionswahrscheinlichkeit für Phononen über die In/Si(111) Grenzfläche bestimmt sich dann durch den Überlapp der phononischen Zustandsdichten, was sich im Rahmen des Debye-Modells zu

$$\Gamma = \frac{1}{2} \frac{\sum_j v_{\text{Si},j}^{-2}}{\sum_j v_{\text{Si},j}^{-2} + v_{\text{In},j}^{-2}} \approx 0.0174 . \quad (5.26)$$

vereinfachen lässt. Der Parameter j bezeichnet dabei die jeweiligen akustischen Zweige. Schließlich ergibt sich die Grenzflächenwärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von Adsorbat- und Substrattemperatur T_{In} bzw. T_{Si} nach

$$\sigma_{\text{TBC}}(T_{\text{Si}}, T_{\text{In}}) = \frac{k_B^4}{4\pi^2 \hbar^3} \sum_i \frac{\Gamma}{v_{\text{In},j}^2} \frac{T_{\text{In}}^4 g\left(\frac{\theta_D}{T_{\text{In}}}\right) - T_{\text{Si}}^4 g\left(\frac{\theta_D}{T_{\text{Si}}}\right)}{T_{\text{In}} - T_{\text{Si}}} \quad (5.27)$$

mit

$$g\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx \frac{x^3}{e^x - 1} . \quad (5.28)$$

Näheres hierzu ist z.B. in Ref. [208] zu finden. Im untersuchten Temperaturbereich folgt damit

$$\sigma_{\text{TBC}}(142 \text{ K}, 179 \text{ K}) \approx (1470 \pm 5) \frac{\text{W}}{\text{K cm}^2} , \quad (5.29)$$

was oberhalb der experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeit der (4×1) -Phase liegt. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der signifikanten Abweichung zwischen der tetragonal raumzentrierten Kristallstruktur des reinen In-Kristalls und der (4×1) -Phase, sowie deren unterschiedlichen phononischen Zustandsdichten. Gleichwohl ergibt sich auch für die Grenzflächenwärmeleitfähigkeit ein Wert in der gleichen Größenordnung.

6. Initiale Dynamik des optisch getriebenen Phasenübergangs

Dieses Kapitel befasst sich mit Untersuchungen zur ultraschnellen strukturellen Dynamik des (8×2) -rekonstruierten Grundzustands auf eine impulsive Anregung in der Zeitdomäne. Aus Kapitel 4.2 ist bereits bekannt, dass sich für diese Phase die intrinsische Singularität der elektrischen Suszeptibilität $\chi(q)$ in der Ausbildung einer Bandlücke der Größenordnung $E_g \approx 100$ meV [130, 164, 232] äußert, welche mit einer charakteristischen Periodizitätsverdopplung der Oberflächenatome einhergeht. Die diskontinuierliche $(4 \times 1) \leftrightarrow (8 \times 2)$ -Phasentransformation ist somit gleichzeitig als Metall-Isolator Übergang klassifiziert, wobei für die Übergangstemperatur je nach Richtung der Temperaturänderung ein Wert zwischen $T_c^- \approx 120$ K und $T_c^+ \approx 131$ K angegeben werden kann (s.a. Kapitel 4.3.2). Im Rahmen des Versuchsaufbaus erfolgt die Anregung des Grundzustands dabei rein optisch durch Laserpulse mit einer spezifischen Dauer von 120 fs und einer Wellenlänge von 800 nm (vgl. Anhang B.2). Der wesentliche und unmittelbare Anregungskanal sollte somit *res ipsa loquitur* zunächst über die Erzeugung von besetzten und unbesetzten Zuständen im Elektronensystem erfolgen, was unmittelbar zur einer wesentlichen Fragestellung führt: kann die periodische Gitterverzerrung der Oberflächenatome weit unterhalb von T_c allein durch eine Erhöhung der elektronischen Entropie aufgehoben werden? Im Rahmen der Dissertation von S. Wall (geb. Möllenbeck) über die Relaxationsprozesse der angeregten Oberfläche konnte diese Frage aufgrund der deutlich geringeren Zeitauflösung von $\Delta\tau_{\text{res}} \gtrsim 40$ ps nicht beantwortet werden [146]. Dennoch ließ sich beobachten, dass die optische Anregung der (8×2) -Phase mit fs-Laserpulsen in einem stark unterkühlten, metastabilen (4×1) -Zustand resultiert. Die unmittelbare Rückbildung des Grundzustands wird durch eine Energiebarriere von etwa 40 meV verhindert und kann nur durch Keimbildung, ausgehend von Adsorbaten aus dem Restgas, auf einer Zeitskala im zwei- bis dreistelligen ps-Bereich erfolgen [221]. Bei vollständiger Anregung wird die Dauer der Rückkehr also im wesentlichen durch die Dichte der Keime bestimmt, wobei die (8×2) -Phasenfront mit Geschwindigkeiten von etwa 80 m/s über die Oberfläche propagiert [221]. Demgegenüber sind die eigentlichen Mechanismen, die dieses System initial in den metastabilen (4×1) -Zustand treiben, unbekannt. Kann ein solcher Phasenübergang lediglich durch eine transiente Erwärmung des Gitters mit Überschreiten der thermischen Anregungsschwelle bei 130 K getrieben werden, oder genügt die spezifische Besetzung elektronischer Zustände um die Peierlsverzerrung über

ein Schmelzen der Ladungsdichte aufzuheben? Diese und weitere Fragestellungen können durch die im folgenden Kapitel vorgestellten Untersuchungen beantwortet werden. Ferner erlauben sie eine sequentielle und mikroskopische Aufschlüsselung der ablaufenden Prozesse.

Zwecks Vergleichbarkeit zu den Untersuchungen der vorigen Kapitel, betreffend das Debye-Waller Verhalten sowie die Anregung der Hochtemperaturphase, wurden die hier vorgestellten Messungen (falls nicht anders erwähnt) unter identischen Beugungsbedingungen, d.h. bei Einfallswinkeln von $\theta = 1.7^\circ$, durchgeführt. Die Substrattemperatur betrug einheitlich $T_0 = 30$ K und lag damit etwa 100 K unterhalb der Phasenübergangstemperatur.

Im nächstfolgenden Kapitel 6.1 wird zunächst der optische getriebene $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ Phasenübergang im Hinblick auf die initiale Dynamik dreier verschiedener Reflexklassen unter hohen Anregungsdichten von $\Phi = 6.7$ mJ/cm² vorgestellt. Danach wird die Dynamik bei Verringerung der Laserfluenzen bis $\Phi = 0.66$ mJ/cm² beschrieben, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Anregungszeitkonstante τ_{exc} und den transienten Temperaturanstieg ΔT infolge der optischen Anregung liegt. Hieraus lassen sich unmittelbar Aussagen über die treibende Kraft und die resultierenden Mechanismen des beobachteten Phasenübergangs ableiten. Erst darauf folgt abschließend die notwendige Diskussion und Interpretation aller Daten.

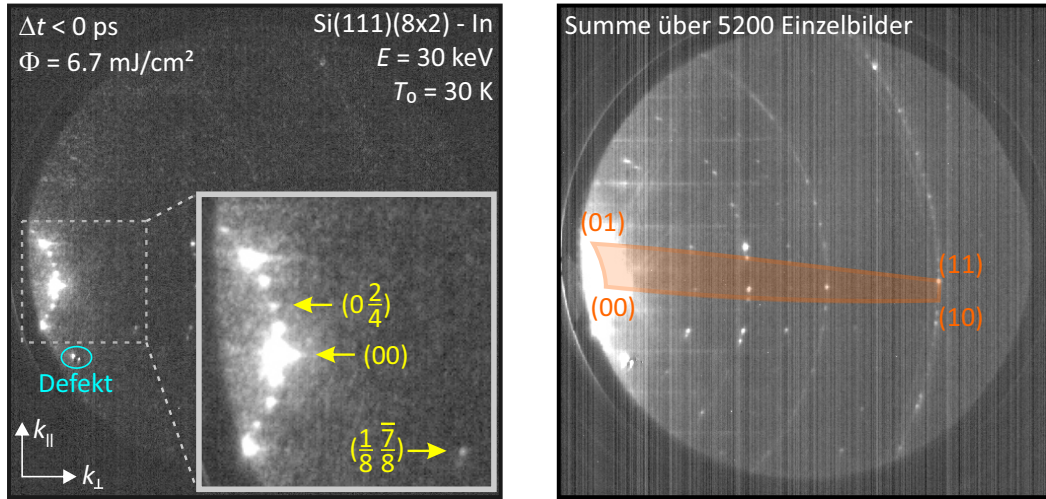


Abbildung 6.1.: Beugungsbilder der Si(111)(8 × 2)-In Oberfläche bei einer Elektronenenergie von $E = 30$ keV, einer Substrattemperatur von $T_0 = 30$ K und einem Einfallswinkel von $\theta = 1.7^\circ$. Links: Beugungsbild bei $\Delta t < 0$ ps. Aufgrund der niedrigen Elektronenanzahl von $N < 500$ wurden für jede Verzögerungssequenz jeweils 50 Beugungsbilder (Einzelintegrationszeit: 300 ms) mit und ohne Pumpuls aufgenommen. Die transienten Intensitäten der markierten Reflexe (gelb) werden im folgenden vorgestellt. Die in türkis markierte Stelle ist eine defekte Stelle des MCPs. Rechts: Erst bei Integration über alle Beugungsbilder ohne Anregung (5200 Einzelbilder $\hat{=}$ 26 min. Integrationszeit) lässt sich die Struktur des Beugungsbildes visualisieren. Der orange hinterlegte Bereich zeigt exemplarisch die (1x1)-Einheitszelle.

6.1. Dynamik bei hohen Anregungsdichten

Für die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden für jeden Verzögerungsschritt sequentiell in alternierender Reihenfolge jeweils ein Beugungsbild mit sowie ohne Anregung bei einer Gesamtzahl von 55 Bildern und einer Einzelintegrationszeit von 300 ms aufgenommen. Für die Fluenz wurde der experimentell maximal zugängliche Wert von $\Phi = (6.7 \pm 0.6)$ mJ/cm² gewählt. Zwecks Maximierung der Zeitauflösung wurde für die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen die Elektronenanzahl N auf einen Wert von $N < 500$ verringert. Aus dem transienten Verlauf der Reflexeintensität ließ sich damit die Zeitauflösung zu $\Delta\tau_{\text{res}} = (330 \pm 30)$ fs bestimmen. Näheres hierzu ist in Kapitel 2.3.2 zu finden. Zur Verdeutlichung der niedrigen Elektronenanzahl zeigt Abbildung 6.1 (links) exemplarisch ein Beugungsbild der Messreihe für eine Verzögerungszeit von $\Delta t < 0$ ps. Im dargestellten Inset zeigt sich hierbei deutlich für alle Reflexe der Einfluss der verringerten Elektronenanzahl im abfragenden Puls durch ein sehr niedriges Signal-zu-Untergrund Verhältnis. Erst durch Summation über alle jene Beugungsbilder der Messreihe¹, die bei geschlossenem Shutter im Pumpstrahl aufgenommen wurden, offenbart sich die exakte Struktur des Beugungsbildes (rechts).

¹Aus den insgesamt 104 Verzögerungsschritten ergibt sich so eine Gesamtzahl von 5200 Einzelbildern, was einer Integrationszeit von 26 min. entspricht.

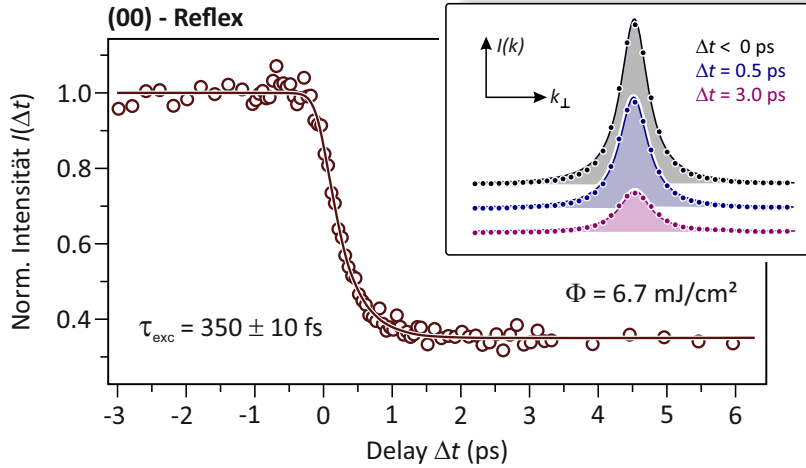


Abbildung 6.2.: Normierte transiente Intensität des (00)-Reflexes (vgl. Abb. 6.1) als Funktion der Verzögerungszeit Δt . Aus dem exponentiellen Einbruch ergibt sich eine Anregungszeitkonstante von $\tau_{\text{exc}} = (350 \pm 10)$ ps. Der Einbruch der Intensität kann auch anhand der drei dargestellten Linienprofile in k_{\perp} -Richtung vor (grau) und nach (blau, pink) dem zeitlichen Überlapp nachvollzogen werden. Die Linienprofile konnten hierbei hinreichend genau durch ein Lorentzprofil (durchgezogene Linie) beschrieben werden.

Anhand der Debye-Waller Messungen aus Kap. 4.3.1 zeigte sich bereits, dass sich die Reflexe im Beugungsbild anhand ihres Verhaltens bei Durchlaufen des $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergangs im (quasi-)statischen Gleichgewicht grob in drei Klassen gliedern lassen: zur ersten Klasse gehören all jene Reflexe, die an Intensität verlieren, jedoch in beiden Phasen eindeutig identifizierbar sind. Je nach Beugungsgeometrie gehören hierzu mehrheitlich alle Beugungsreflexe mit ganzzahliger Indizierung, wie etwa der (00)-Reflex. Demgegenüber sind die charakteristischen Signaturen der Tieftemperaturphase, d.h. alle 8tel-Reflexe und 2fach-Streaks, erwartungsgemäß ausschließlich im Grundzustand gegenwärtig. Während diese während des strukturellen Phasenübergangs zur (4×1) -Phase vollständig verschwinden, ist bei einem Großteil der 4tel-Reflexe ein Anstieg der Intensität zu verzeichnen. Sie bilden die dritte Klasse der Reflexe. Die Koexistenz von Intensitätsverlust auf der einen Seite und -zunahme auf der anderen Seite für unterschiedliche Reflexe ist dabei ein eindeutiges Kennzeichen für einen strukturellen Phasenübergang und kann nicht durch einen Debye-Waller-artigen Effekt erklärt werden.

Die transiente Dynamik des Beugungsbildes wird im folgenden exemplarisch anhand der drei im Inset des linken Teilbildes von Abb. 6.1 markierten Reflexe vorgestellt. Hierzu wurden für jeden untersuchten Reflex Linienprofile in k_{\perp} -Richtung erstellt und diese mit einem Lorentzprofil nach Gleichung 4.4 numerisch angenähert. Die normierte Intensität $I(\Delta t) = I_{\text{raw}}(\Delta t)/I_{\text{raw}}^0$ ergibt sich dann durch Division der jeweiligen Amplituden $I_{\text{raw}}(\Delta t) = A_{\text{raw}}(\Delta t)/B_{\text{raw}}(\Delta t)$ mit und ohne Pumpimpuls $I_{\text{raw}}^0 = A_{\text{raw}}^0/B_{\text{raw}}^0$.

Abbildung 6.2 zeigt die normierte Spitzenintensität des (00)-Reflexes als Funktion der Verzögerung zwischen Anregung und Abfrage im Bereich von $-3 \text{ ps} \leq \Delta t \leq 6 \text{ ps}$

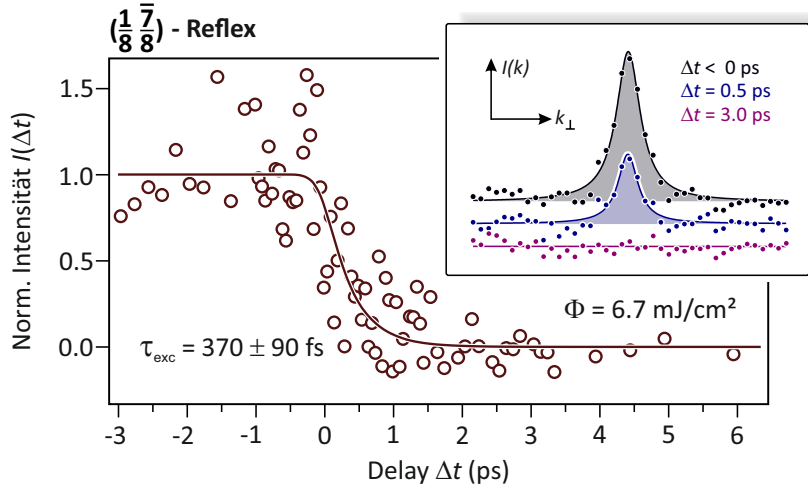


Abbildung 6.3.: Transiente Intensität des $\left(\frac{1}{8} \frac{7}{8}\right)$ -Reflexes. Aus dem exponentiellen Abfall ergibt sich eine Zeitkonstanten von $\tau_{\text{exp}} = (370 \pm 90)$ fs, was im Rahmen des Fehlers identisch zu jener des (00)-Reflexes ist.

aufgetragen. Erwartungsgemäß lässt sich vor der Anregung für $\Delta t < 0$ ps eine normierte Intensität von $I(\Delta t) = 1$ beobachten. Nach der Anregung bricht die Intensität des (00)-Reflexes augenscheinlich exponentiell um etwa 70 % auf einen für viele ps konstanten Wert ein. Die Daten können daher zwecks weiterer Quantifizierung durch die in Gleichung 2.45 beschriebene Funktion eines monoexponentiellen Einbruchs sinnvoll angenähert werden. Hieraus ergab sich mit einem signifikanten Intensitätseinbruch von $I_0 - \Delta I = (0.65 \pm 0.02)$, einer Zeitauflösung von $\Delta \tau_{\text{res}} = (330 \pm 20)$ fs schließlich eine Anregungszeitkonstante von $\tau_{\text{exc}} = (350 \pm 10)$ fs. Der Einbruch der elastisch gebeugten Reflexintensität zeigt sich besonders deutlich durch Vergleich der drei dargestellten Linienprofile vor (grau), während (blau) und nach (pink) dem exponentiellen Einbruch.

Abbildung 6.3 zeigt die transiente Intensität des $\left(\frac{1}{8} \frac{7}{8}\right)$ -Reflexes. Aufgrund des niedrigen Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses von ungefähr 4% verzeichnen die normierten Daten hierbei eine Standardabweichung von nahezu 20% relativ zur dargestellten Näherungsfunktion. Dennoch lässt sich durch einen monoexponentiellen Verlauf die Anregungszeitkonstante zu $\tau_{\text{exc}} = (370 \pm 90)$ fs bestimmen. Hierbei bestätigen die dargestellten Linienprofile die vollständige Unterdrückung des 8tel-Reflexes bei $\Delta t = 3$ ps. Durch direkten Vergleich mit den Ergebnissen des (00)-Reflexes zeigt sich somit neben der temperaturabhängigen Intensität $I(T)$ in Kap. 4.3.1 auch anhand der transienten Dynamik von $I(\Delta t)$ ein gleichartiges Verhalten von (00)- und 8tel-Reflexen.

Im Gegensatz zu den zwei vorigen Reflexen lässt sich für die in Abb. 6.4 dargestellte normierte Intensität des $\left(0 \frac{2}{4}\right)$ -Reflexes für $\Delta t > 0$ ps zunächst ein Anstieg beobachten. Nach Erreichen eines Intensitätsmaximums bei etwa $\Delta t = 1.0$ ps nimmt die Intensität jedoch wieder ab, sodass hierbei zwecks quantitativer Beschreibung zunächst rein phänomenologisch eine doppel-exponentielle Funktion nach Gleichung 5.2 verwendet wurde.

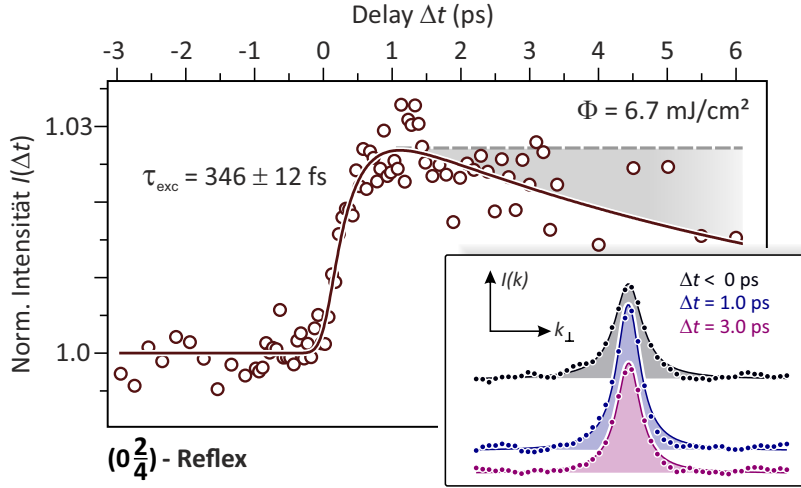


Abbildung 6.4.: Normierte Intensität des $(0\frac{2}{4})$ -Reflexes als Funktion der Verzögerungszeit. Unmittelbar nach der Anregung lässt sich hierbei ein Intensitätsanstieg beobachten. Dieses Verhalten kehrt sich jedoch für $\Delta t > 1$ ps um.

Hierbei zeigt sich, dass auch die 4tel-Reflexe auf die optische Anregung mit einer initialen Intensitätsänderung auf einer Zeitskala von $\tau_{\text{exc}} = (346 \pm 12)$ fs reagieren. Dieser Intensitätsanstieg in Kombination mit den übereinstimmenden Zeitkonstanten schließt somit sowohl für den (00)-, als auch den $(\frac{1}{8}\frac{7}{8})$ -Reflex einen Debye-Waller-artigen Intensitätseinbruch infolge einer erhöhten Gittertemperatur kategorisch aus. Vielmehr muss die initiale Dynamik für alle Reflexe durch eine strukturelle Änderung der Oberflächeneinheitszelle erklärt werden. Zusammenfassend lässt sich daher für die Anregung der (8×2) -Phase bei einer Fluenz von $\Phi = (6.7 \pm 0.6)$ mJ/cm² anhand des (00)-Reflexes eine Zeitkonstante von

$$\tau_{\text{exc}} = (350 \pm 10) \text{ fs} \quad (6.1)$$

angeben.

Die Ursache für den beobachteten Intensitätsabfall der 4tel-Reflexe für $\Delta t > 1.0$ ps lässt sich anhand von Abbildung 6.5 verstehen. Hierbei wurde die normierte Intensität des $(\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ -Reflexes (braun/rot) im Bereich von $-10 \text{ ps} \leq \Delta t < 60 \text{ ps}$ aufgetragen. Wie deutlich zu erkennen, steigt auch hier die transiente Intensität aufgrund des strukturellen $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergangs zunächst auf einer sehr kurzen Zeitskala an, sinkt dann jedoch vorübergehend ab und beschreibt bei etwa $\Delta t \approx 6$ ps ein lokales Minimum. Daraufhin ist ein erneuter Wiederanstieg der Intensität zu verzeichnen. Im Gegensatz zur elastisch gebeugten Intensität ist der diffuse Untergrund des Beugungsbildes über Ein- und Mehr-Phononen-Verluste vorwiegend auf Änderungen der mittleren quadratischen Schwingungsamplitude der Oberflächenatome sensitiv. Eine Erhöhung der Untergrundintensität lässt daher direkt auf eine Zunahme der ungeordneten Bewegung der Oberflächenatome schließen. Dieses Verhalten kann anhand der in Abb. 6.5

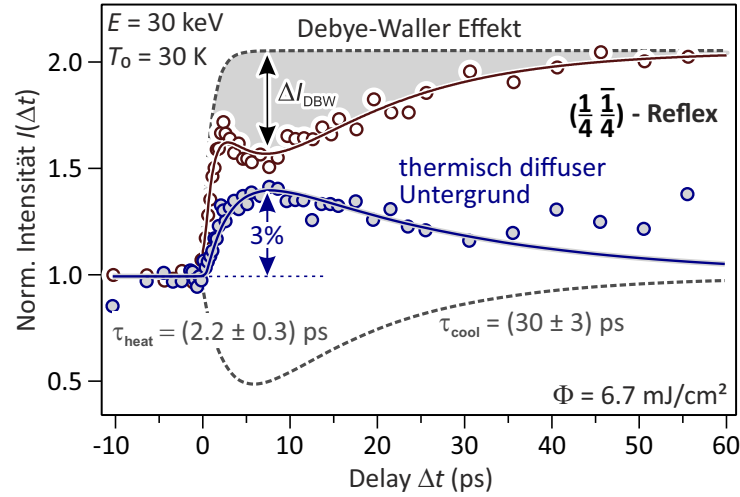


Abbildung 6.5.: Zur Erklärung des Intensitätseinbruchs der 4tel-Reflexe bei $\Delta t \approx 6$ ps anhand des $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$ -Reflexes (braun) sowie des thermisch diffusen Untergrundes (blau). Letzterer zeigt einen exponentiellen Anstieg der Gittertemperatur mit $\tau_{\text{heat}} = (2.2 \pm 0.3)$ ps sowie einer Abkühlzeitkonstante von $\tau_{\text{cool}} = (30 \pm 3)$ ps. Die Intensität der 4tel-Reflexe kann daher als Überlagerung zweier konkurrierender Prozesse angesehen werden: ein schneller Anstieg durch den strukturellen Phasenübergang sowie ein signifikant langsamerer Abfall mit anschließendem Wiederanstieg durch Änderung der Gittertemperatur.

ebenfalls aufgetragenen Intensität des Untergrundes (blau) nachvollzogen werden. Durch Beschreibung mittels einer doppel-exponentiellen Funktion gelingt es hierbei, die Anregungszeitkonstante thermisch diffuser Gitterschwingungen zu $\tau_{\text{heat}} = (2.2 \pm 0.3)$ ps zu bestimmen, während die thermische Abregung der In-Monolage auf einer Zeitskala von $\tau_{\text{cool}} = (30 \pm 3)$ ps erfolgt. Im Rahmen des Fehlers stimmen diese Zeitkonstanten mit jenen der optisch angeregten (4×1) -Phase aus Kapitel 5.2.1 bei einer Substrattemperatur von $T_0 = 142$ K überein. Das Maximum der Untergrundintensität liegt dabei an der gleichen Stelle wie das lokale Minimum des 4tel-Reflexes, sodass sich die initiale transiente Intensität der 4tel-Reflexe als Überlagerung zweier konkurrierender Prozesse beschreiben lässt: auf den schnellen exponentiellen Intensitätsanstieg infolge des strukturellen Phasenübergangs mit $\tau_{\text{exc}} \approx 350$ fs folgt verzögert die thermische Anregung der Monolage mit einer sechsfach höheren Zeitkonstante und anschließender Abkühlung. Das zeitliche Verhalten beider Prozesse wurde ebenfalls in Abb. 6.5 (schwarz gestrichelt) aufgetragen. Am Ende des nächsten Kapitels wird dem transienten Einbruch der 4tel-Reflexe ΔI_{DBW} dann eine absolute Temperaturerhöhung ΔT für unterschiedliche Fluenzen zugeordnet. Ungeachtet des absoluten Werts von ΔT lässt sich jedoch an dieser Stelle bereits eine rein thermische Anregung des Phasenübergangs aufgrund der signifikant unterschiedlichen Zeitkonstanten von τ_{exc} und τ_{heat} ausschließen: der Phasenübergang wird durch eine Erhöhung der elektronischen Entropie getrieben!

6.2. Fluenzabhängigkeit der Anregung

Das vorige Kapitel beschrieb die initiale Dynamik des $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergangs bei einer Anregungsfluenz von $\Phi = (6.5 \pm 0.6) \text{ mJ/cm}^2$ anhand eines 8tel-, 4tel- sowie des (00)-Reflexes. Indem alle untersuchten Reflexe auf die optische Anregung mit einer einheitlichen exponentiellen Zeitkonstante von $\tau_{\text{exc}} \approx 350 \text{ fs}$ reagierten, zeigte sich hierbei insbesondere, dass die Dynamik des (00)-Reflexes mit dem höchsten Signal-zu-Untergrund Verhältnis eine solide Referenz für die weitere Untersuchung der Anregungszeitkonstante bei systematischer Variation der Fluenz darstellt. Die Resultate der entsprechenden Messungen werden im folgenden für 13 verschiedene Fluenzen vorgestellt. Ferner konnte anhand von Abb. 6.5 gezeigt werden, dass die thermische Anregung der In-Monolage im Vergleich zum strukturellen Phasenübergang mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{heat}} \approx 2.2 \text{ ps}$ verzögert erfolgt. Nach dem Debye-Waller Effekt kann dem temporären Einbruch ΔI_{DBW} der 4tel-Reflexe daher ein Temperatursprung ΔT zugeordnet werden, wie Kap. 6.2.2 beschreiben wird.

Zur besseren Vergleichbarkeit aller im folgenden vorgestellten Messungen, wurden diese unter systematischer Variation der Fluenz mit $\Phi_{i-1} < \Phi_i$ ausnahmslos an derselben Oberfläche unmittelbar nach der Präparation aufgenommen. Dies gewährleistet präparationsunabhängige Messresultate durch Vermeidung statistischer Artefakte, welche z.B. aus unkontrollierbaren, variablen Umgebungsbedingungen während der Präparation o.ä. resultieren könnten. Alterungsbedingte Einflüsse auf die Anregungszeit τ_{exc} des photoinduzierten $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergangs durch Absorption von Restgasatomen konnten hierzu im Vorhinein ausgeschlossen werden. Um dennoch die Messzeit auf wenige Stunden zu reduzieren, wurde die Elektronenzahl im Puls entsprechend angepasst, sodass die Zeitauflösung bei der im folgenden vorgestellten Messreihe etwa $\Delta\tau_{\text{res}} \approx 1.2 \text{ ps}$ betrug.

6.2.1. Zeitkonstante τ_{exc}

In Abbildung 6.6 wurde die transiente Intensität des (00)-Reflexes im Bereich von $-6 \text{ ps} \leq \Delta t \leq 30 \text{ ps}$ für unterschiedliche Anregungsdichten aufgetragen. Zwecks Übersichtlichkeit zeigt dabei das rechte Teilbild die initiale Dynamik für niedrige Anregungsdichten von $\Phi = 0.66 - 1.6 \text{ mJ/cm}^2$, während das linke Teilbild jene für Fluenzen bis 6.5 mJ/cm^2 darstellt.

Im Falle niedriger Fluenzen (rechts) folgt auf einen augenscheinlich exponentiellen Einbruch ein unmittelbarer Wiederanstieg der Intensität. Dieses Verhalten ist signifikant bis zu einer Fluenz von 1.3 mJ/cm^2 , wobei die Abregungszeitkonstante des (00)-Reflexes von $\tau_{\text{rec}} = (19 \pm 2) \text{ ps}$ bei 0.66 mJ/cm^2 bis $\tau_{\text{rec}} = (450 \pm 400) \text{ ps}$ bei 1.3 mJ/cm^2 zunimmt. Die entsprechenden Daten wurden in der nebenstehenden Abb. 6.7 sowohl für den (00)-Reflex (farbig) als auch für verschiedene 4tel- sowie 8tel-Reflexe (grau)

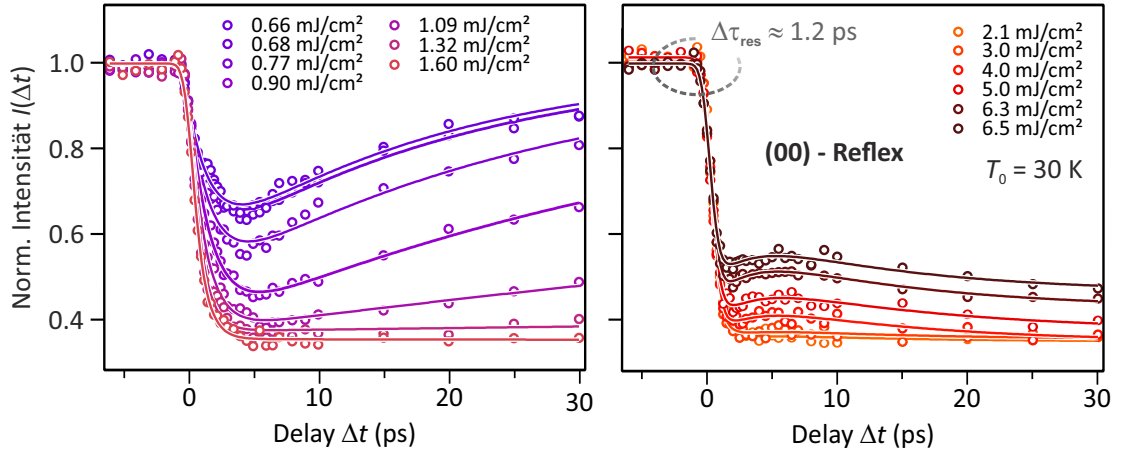


Abbildung 6.6.: Normierte Intensität des (00)-Reflexes als Funktion der Verzögerungszeit Δt für Fluenzen $\Phi \leq 1.6 \text{ mJ/cm}^2$ (links) sowie $\Phi \geq 2.1 \text{ mJ/cm}^2$ (rechts) bei einer Substrattemperatur von $T_0 = 30 \text{ K}$. Während des Experiments betrug die Zeitauflösung etwa $\Delta\tau_{\text{res}} \approx 1.2 \text{ ps}$. Im rechten Teilbild ist ein transients Intensitätsanstieg bei $\Delta t \approx 6 \text{ ps}$ durch eine Erhöhung der Oberflächentemperatur zu beobachten. Dieser Anstieg wurde bereits in Kap. 4.3.1 für die Debye-Waller Intensität $I(T)$ des (00)-Reflexes für $T > T_c$ beobachtet.

aufgetragen. Im Rahmen des Fehlers zeigen dabei alle Datenpunkte ein kongruentes Verhalten, d.h. eine Erhöhung der Fluenz geht einher mit einem scheinbar nichtlinearen Anstieg von τ_{rec} . Für die höchste Fluenz von 1.60 mJ/cm^2 des linken Teilgraphen von Abb. 6.6 lässt sich im untersuchten Verzögerungsbereich kein Wiederanstieg der normierten Intensität erkennen. Es bleibt jedoch kritisch zu bemerken, dass insb. der letzte Wert in Abb. 6.7 aufgrund seines erheblichen Fehlers keine solide Referenz darstellt, jedoch den generellen Trend zu höheren Zeitkonstanten für steigende Fluenzen widerspiegelt. Der Anstieg von τ_{rec} kann hierbei nicht durch Alterungseffekte der Oberfläche erklärt werden, da die zeitliche Abfolge der Einzelmessreihen in Abhängigkeit von der Fluenz in aufsteigender Reihenfolge aufgenommen wurden. Demgegenüber wird nach Wall *et al.* die Rückkehr in den Grundzustand maßgeblich durch Absorption von Restgasatomen verkürzt, sodass sich τ_{rec} bei vollständiger Anregung der Oberfläche invers proportional zum Alter der Oberfläche verhält [221]. Demnach müsste sich die Rückkehr in den Grundzustand aufgrund des zunehmenden Alters des Films mit steigender Fluenz verkürzen, was jedoch nicht beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wird im Diskussionsteil (Kap. 6.3.3) näher erläutert.

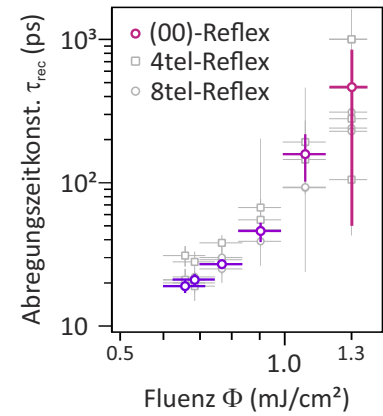


Abbildung 6.7.: Die Abregungszeitkonstante τ_{rec} für Fluenzen von $\Phi \leq 1.32 \text{ mJ/cm}^2$ für ausgewählte Reflexe.

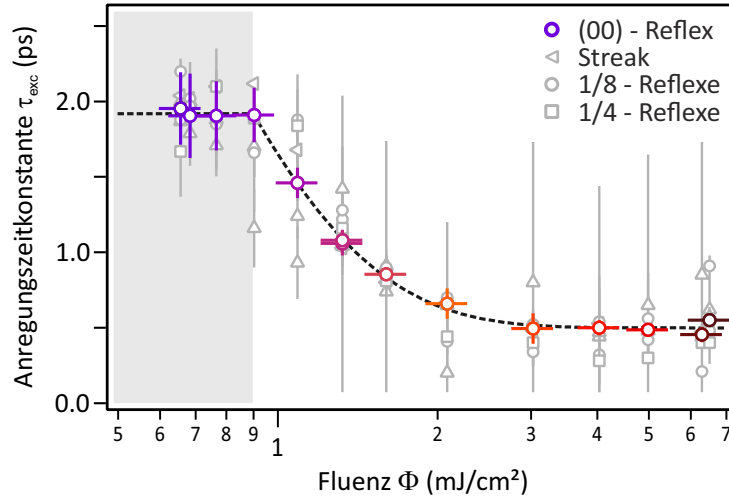


Abbildung 6.8.: Anregungszeitkonstante τ_{exc} als Funktion der Anregungsfluenz Φ . Die Daten wurden über die transiente Intensität verschiedener Reflexe ermittelt (grau). Da der (00)-Reflex das höchste Signal-zu-Untergrund Verhältnis liefert, wurden seine Daten farbig gekennzeichnet. Für Fluenzen $\Phi \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ wird hierbei eine konstante Anregungszeit von $\tau_{\text{exc}} = 1.92 \text{ ps}$ beobachtet. Für höhere Fluenzen sinkt die Zeitkonstante und sättigt schließlich bei $\tau_{\text{exc}} \approx 0.5 \text{ ps}$. Die Differenz zum vorangegangenen Kapitel kann durch die geringe Zeitauflösung von $\Delta\tau_{\text{res}} \approx 1.2 \text{ ps}$ infolge hoher Elektronenzahlen im Puls erklärt werden.

Im Falle höherer Fluenzen zeigt die transiente Intensität $I(\Delta t)$ in Abb. 6.6 (links) insofern ein differenziertes Verhalten, als dass mit steigender Anregungsdichte bei $\Delta t \approx 6 \text{ ps}$ ein temporärer Intensitätsanstieg beobachtet wird. Grund hierfür ist der transiente Temperaturanstieg ΔT der In-Monolage, welcher sich für die gewählte Beugungsbedingung in einem Intensitätsanstieg äußert. Gleiches wurde für den (00)-Reflex bereits anhand der Debye-Waller Messungen in Kapitel 4.3.1 für die Hochtemperaturphase beobachtet und durch eine mögliche, temperaturabhängige Änderung des Lagenabstandes erklärt. In Analogie zu Abb. 6.5 mussten daher alle Daten durch die Addition zweier Prozesse mit jeweils monoexponentieller An- und Abregung nach Gleichung 5.2 angenähert werden. Besagte Prozesse beschreiben zum einen die Dynamik der strukturellen Änderung mit den charakteristischen Zeitkonstanten τ_{exc} bzw. τ_{rec} , sowie zum anderen das transiente Debye-Waller Verhalten mit τ_{heat} und τ_{cool} . Nach Kapitel 5.2.1 erfolgt die thermische Anregung der Hochtemperaturphase innerhalb von $\tau_{\text{heat}} = (2.2 \pm 0.3) \text{ ps}$, während der Abkühlvorgang der Monolage näherungsweise durch eine mittlere Zeitkonstante von $\langle \tau_{\text{cool}} \rangle = (31 \pm 6) \text{ ps}$ beschrieben wird. Im Rahmen des Fehlers zeigt die transiente (4×1) -Phase bei einer Basistemperatur von $T_0 = 30 \text{ K}$ identische Zeitkonstanten (vgl. auch Abb. 6.5). Dies erlaubte eine sinnvolle und zweckmäßige Reduzierung der unabhängigen Anpassungsparameter durch Festhalten von $\tau_{\text{heat}} = 2.2 \text{ ps}$ und $\tau_{\text{cool}} = 30 \text{ ps}$ während des numerischen Näherungsprozesses. Ferner konnte ein weiterer Parameter für $\Phi \geq 1.6 \text{ mJ/cm}^2$ aufgrund des nicht beobachtbaren Wiederanstiegs der In-

tensität durch einen konstanten Wert von $\tau_{\text{rec}} = 10^4$ ps ersetzt werden. Die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse zeigten dabei ein weitestgehend unabhängiges Verhalten bei Variation der festgehaltenen Parameter im Rahmen der Messtoleranzen. Somit ergaben sich schließlich die in Abb. 6.8 aufgetragenen Anregungszeitkonstanten τ_{exc} als Funktion der Fluenz für den (00)-Reflex (farbig) sowie zum Vergleich für Streaks, 8tel- und 4tel-Reflexe (grau). Wie deutlich zu erkennen, beschreiben alle untersuchten Reflexklassen ein identisches Verhalten: für $\Phi \leq 0.9$ mJ/cm² ist τ_{exc} im Rahmen des Fehlers konstant bei $\tau_{\text{exc}} \approx 1.9$ ps, während für höhere Anregungsdichten τ_{exc} scheinbar exponentiell auf einen Wert von 0.5 ps einbricht (vgl. schwarz gestrichelte Kurve). Die Diskrepanz zum vorigen Kapitel, bei dem der Phasenübergang bei einer Anregungsfluenz von 6.7 mJ/cm² mit einer Zeitkonstante von 350 fs getrieben wurde, kann nur im Rahmen der schlechteren Zeitauflösung von 1.2 ps erklärt werden. Wie in Kapitel 2.3.2, insbesondere in Abb. 2.10, beschrieben, wirkt sich der Zeitauflösungsterm umso stärker auf den exponentiellen Abfall aus, je höher das Verhältnis $\Delta\tau_{\text{res}}/\tau_{\text{exc}}$. Ab einem Verhältnis von ungefähr 3 nimmt die transiente Kurve dann einen vornehmlich sigmoidalen Verlauf an, sodass die physikalische Antwort des Systems nicht mehr einwandfrei bestimmt werden kann. Für hohe Anregungsfluenzen ab $\Phi \gtrsim 3$ mJ/cm² ist daher eine Korrektur um etwa 150 fs zu erwarten, wobei für die gewählte Zeitauflösung in diesem Bereich ein differenzierter Verlauf von τ_{exc} außerhalb der experimentellen Auflösung steht. Die in Kapitel 7 vorgestellten theoretischen Berechnungen von A. Lücke werden jedoch die experimentellen Ergebnisse, hierbei insbesondere die Sättigung der Anregungszeitkonstante, stützen.

6.2.2. Transiente Temperaturerhöhung

In Kapitel 6.1 wurde bereits gezeigt, dass der optisch induzierte Phasenübergang bei einer Basistemperatur von $T_0 = 30$ K und einer Fluenz von $\Phi = 6.7$ mJ/cm² nicht allein im Rahmen einer transienten Temperaturerhöhung der Indium-Adsorbatlage erklärt werden kann. Grundlage hierfür sind die signifikant unterschiedlichen Zeitkonstanten: während die strukturelle Transformation durch $\tau_{\text{exc}} = (350 \pm 10)$ fs beschrieben wird, erfolgt die Erwärmung mit einer sechsfach höheren Zeitkonstante von $\tau_{\text{heat}} = (2.2 \pm 0.3)$ ps. Letzterer Wert steht in Einklang zu den zeitaufgelösten Messungen aus Kap. 5.2 betreffend das thermische Anregungsverhalten der (4×1) -Phase (vgl. Abb. 5.4). Bei den bislang vorgestellten Messungen zur optischen Anregung des Grundzustands äußert sich die transiente Erwärmung der In-Lage im Falle des (00)-Reflexes in einem Anstieg der Intensität, wohingegen alle 4tel-Reflexe einheitlich einen Intensitätseinbruch verzeichnen. Während letzteres als typische Signatur des Debye-Waller Effekts gilt, ist die physikalische Ursache, welche beim Spiegelreflex zu einem Intensitätsanstieg mit steigender Temperatur führt, unbekannt. Wie in Kap. 4.3.1 erläutert, wäre hier eine Änderung des Schichtabstands zwischen Adsorbat und Substrat denkbar. Da jedoch die Unkenntnis über die Ursache auch gleichzeitig den Zugang sowohl zum funktionellen Zusammenhang

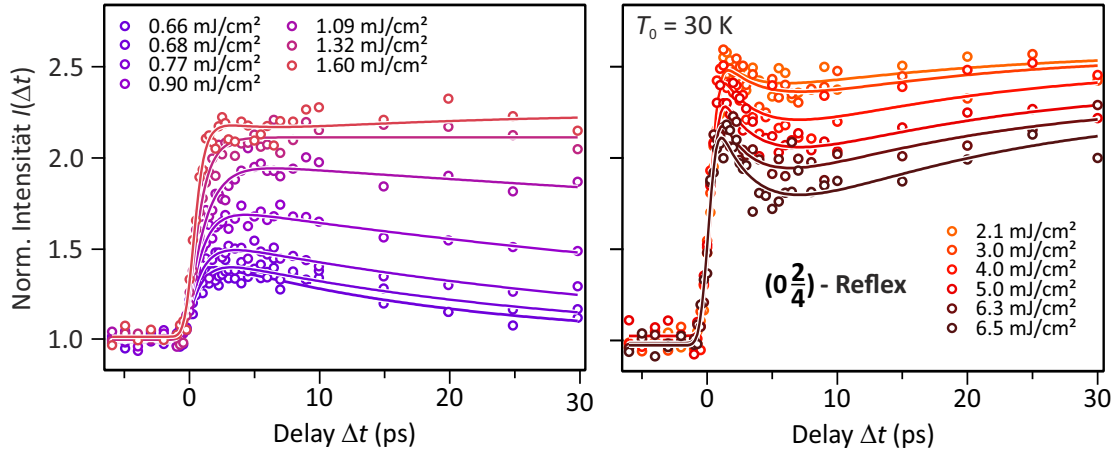


Abbildung 6.9.: Normierte Intensität des $(0\frac{2}{4})$ -Reflexes als Funktion von Δt für Fluenzen $\Phi \leq 1.6 \text{ mJ/cm}^2$ (links) sowie $\Phi \geq 2.1 \text{ mJ/cm}^2$ (rechts) mit identischer Skalierung. Aus dem temporären Intensitätseinbruch ΔI_{DBW} bei etwa 6 ps (s. Abb. 6.10) lässt sich der Temperatursprung ΔT bestimmen (s. Abb. 6.11).

zwischen Observable und Temperatur als auch deren transientes Verhalten verschließt, ist der (00)-Reflex keine geeignete Referenz für die Analyse der transienten Temperatur. Insbesondere bei hohen Fluenzen bieten daher nur die 4tel-Reflexe eine zuverlässige Möglichkeit zur Analyse des transienten Debye-Waller Effekts.

Analog zu Abb. 6.6 zeigt Abb. 6.9 die transiente Intensität $I(\Delta t)$ des $(0\frac{2}{4})$ -Reflexes. Wie zuvor anhand des Spiegelreflexes beschrieben, wurden die Daten dabei durch die Addition zweier unabhängiger Anpassungsfunktionen bestimmt, die jeweils einer monoexponentiellen An- und Abregung eines bestimmten Prozesses Rechnung tragen. Neben den in Abbildung 6.8 aufgetragenen Zeitkonstanten für die Anregung des strukturellen Phasenübergangs konnte so außerdem der Absolutwert des Intensitätseinbruchs ΔI_{DBW} (vgl. hierzu auch Gleichung 5.2 und 5.4) bestimmt werden. Die so gewonnenen Daten wurden in Abb. 6.10 sowohl für den $(0\frac{2}{4})$ - (Rechtecke) als auch den $(0\frac{2}{4})$ -Reflex (Kreise) gegen die Fluenz aufgetragen. Anhand beider Datensätze ist deutlich erkennbar, dass bei maximaler Fluenz von 6.5 mJ/cm^2 die Erwärmung der In-Monolage zu einem mittleren normierten Intensitätseinbruch von $\Delta I_{\text{DBW}} = (0.34 \pm 0.02)$ zum Zeitpunkt von $\Delta t \approx 6 \text{ ps}$ nach der Anregung führt. Ferner lässt sich bei Verringerung der Anregungsdichte erwartungsgemäß eine Abnahme von ΔI_{DBW} beobachten. Für $\Phi \lesssim 1 \text{ mJ/cm}^2$ suggeriert der Verlauf von ΔI_{DBW} dann keinen weiteren Intensitätsverlust durch den transienten Debye-Waller Effekt.

Hierbei erlauben die identischen Beugungsbedingungen der Debye-Waller Messungen aus Kap. 4.3.1 und der hier vorgestellten Messreihe eine direkte Konversion des Intensitätsabfalls ΔI_{DBW} in eine Temperaturerhöhung ΔT . Da sich die Debye-Temperaturen θ_{D} der (8×2) - und (4×1) -Struktur signifikant voneinander unterscheiden und sich ferner zum betreffenden Zeitpunkt bei $\Delta t \approx 6 \text{ ps}$ bereits der strukturelle Phasenübergang zur

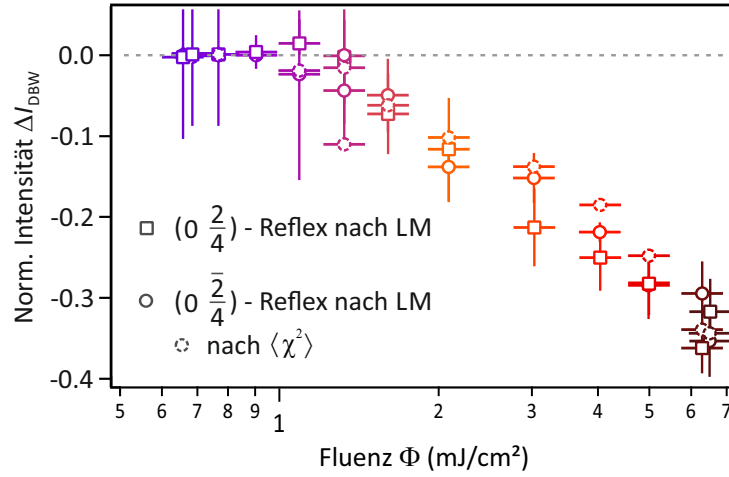


Abbildung 6.10.: Transienter Intensitätsabfall ΔI_{DBW} für den $(0 \frac{2}{4})$ -Reflex aus Abb. 6.9 sowie den $(0 \frac{2}{4})$ -Reflex bei $\Delta t \approx 6$ ps. Die Daten wurden sowohl nach dem Levenberg-Marquardt Algorithmus (LM) (durchgezogene Messpunkte) als auch nach einer eigens programmierten χ^2 -Methode (gestrichelte Messpunkte) bestimmt, näheres s. Text. Für $\Phi \lesssim 1$ mJ/cm² kann ein transienter Debye-Waller Effekt nicht mehr beobachtet werden. Oberhalb dieser Schwellfluenz wird der Intensitätseinbruch immer prägnanter. Anhand der Daten lässt sich ein maximaler Wert von $\Delta I_{\text{DBW}} = (0.34 \pm 0.02)$ bestimmen.

metastabilen (4×1) -Phase vollzogen hat, wurde für o.g. Konversion die temperaturabhängige Beugungsintensität der Hochtemperaturphase, d.h. $I(T > 140$ K), verwendet. Dies beinhaltet gleichzeitig die Forderung, dass sich sowohl die thermodynamisch stabile Hochtemperaturphase bei $T > 140$ K, als auch die transiente (4×1) -Phase in ihren physikalischen Eigenschaften nicht voneinander unterscheiden lassen, d.h. in identischer Weise auf eine Temperaturerhöhung reagieren. Als wichtiges Indiz für die Gleichartigkeit beider Strukturen könnten die identischen Intensitätsänderungen der Reflexe bei Durchlaufen des Phasenübergangs gewertet werden. So verliert etwa der (00) -Reflex im Temperaturbereich zwischen $125 \text{ K} < T < 140 \text{ K}$ sowohl bei optischer, als auch thermischer Anregung etwa 70% seiner Intensität (vgl. hierzu Abb. 4.10 sowie 6.2), sodass hier von gleichen Struktur Faktoren $F(\Delta \mathbf{k})$ ausgegangen werden kann.

Die ermittelte transiente Temperaturerhöhung ΔT wurde in Abb. 6.11 für die beiden untersuchten Reflexe aus Abb. 6.10 aufgetragen. Für die maximale Fluenz von $\Phi = 6.5$ mJ/cm² in dieser Messreihe lässt sich für die zwei Reflexe im Mittel aus $\Delta I_{\text{DBW}} = (0.34 \pm 0.02)$ eine Temperaturerhöhung von $\Delta T = (75 \pm 10)$ K bestimmen. Ausgehend von einer Substrattemperatur von $T_0 = 30$ K erreicht die Temperatur der In-Monolage also bei der höchsten untersuchten Fluenz bei $\Delta t \approx 6$ ps einen Spitzenwert von etwa 105 K. Analog zur Anregung der Hochtemperaturphase bei $T_0 = 142$ K in Kapitel 5.2.1 suggeriert auch hier der Verlauf von ΔT für die Temperaturerhöhung der metastabilen Phase ein nicht-lineares, sättigendes Verhalten (die Auftragung erfolgt

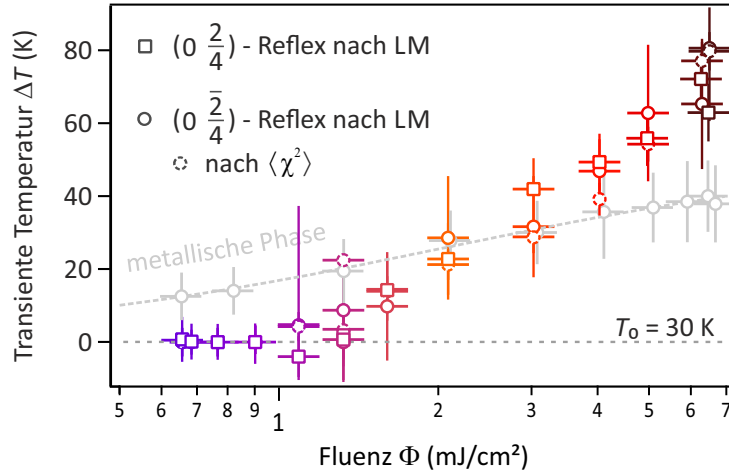


Abbildung 6.11.: Aus Abb. 6.10 und mithilfe der Debye-Waller Messung aus Kapitel 4.3.1 berechneter Temperatursprung ΔT der metastabilen (4×1) -Phase bei einer Basistemperatur von $T_0 = 30$ K. Hierbei zeigt sich, dass die optische Anregung bis 6.5 mJ/cm^2 zu einer maximalen Temperaturerhöhung von 75 K führt. Zusätzlich dazu wurden die Daten zur Anregung der (4×1) -Phase bei 142 K aus Abb. 5.2 aufgetragen (grau).

hier mit logarithmischer Skalierung). Zum Vergleich zeigt Abb. 6.11 daher ebenfalls die Temperaturerhöhung der (4×1) -Phase (grau) aus Abb. 5.2. Der unterschiedliche Verlauf von ΔT lässt sich qualitativ mithilfe des *Debyeschen* T^3 -Verhaltens der spezifischen Wärmekapazität erklären: unterhalb der Debye-Temperatur von $\theta_D^{(4 \times 1)} = (86 \pm 11)$ K äußert sich die geringere Wärmekapazität der In-Lage bei einer Basistemperatur von 30 K in einem sichtbar stärkeren Anstieg von ΔT als Funktion der Fluenz als in der Hochtemperaturphase bei $T_0 = 142$ K.

Verifikation der Resultate

An dieser Stelle erscheint eine differenzierte Betrachtung der Datenanpassung mittels der oben beschriebenen Fitfunktion ratsam. Sie setzt sich zusammen aus zwei Prozessen und wird daher durch insgesamt neun Parameter definiert. Diese sind die initiale Intensität $I_0 = I(\Delta t < 0)$, eine eventuelle Verschiebung des Zeitnullpunkts t_0 , die Amplituden des exponentiellen Einbruchs ΔI und ΔI_{DBW} , die individuellen An- τ_{exc} , τ_{heat} sowie Abregungszeitkonstanten τ_{rec} und τ_{cool} sowie die Zeitauflösung $\Delta \tau_{\text{res}}$. Letztere konnte zu $\Delta \tau_{\text{res}} \approx 1.2$ ps bestimmt werden. Durch die Normierung ergab sich der Startwert $I_0 = 1$. Da im Rahmen der Auswertung zwischen dem zeitlichen Einsetzen der strukturellen Änderung und dem Anstieg des thermisch diffusen Untergrunds relativ zueinander keinerlei zeitliche Verzögerung nachgewiesen werden konnte, wurde ferner $t_0 = 0$ gesetzt. Gemäß Kap. 5.2 und Abb. 6.5 kann außerdem für $\tau_{\text{heat}} = 2.2$ ps und $\tau_{\text{cool}} = 31$ ps angenommen werden, sodass schließlich vier freie Anpassungsvariablen verbleiben. Deren quantitative Bestimmung erfolgte durch Anwendung eines konventionellen Levenberg-

Marquardt Algorithmus' (LM), bei dem, ausgehend von bestimmten Startwerten, die mittlere quadratische Abweichung χ^2 zwischen Datensatz und Fitfunktion bei systematischer Variation der Parameter bestimmt wird. Ziel des Algorithmusses ist es dabei, ein numerisches Minimum der vierdimensionalen Oberfläche von χ^2 zu finden. Ist ein solches gefunden, endet die Variation der Parameter. Zwangsläufig ergibt sich hieraus natürlich eine *ad hoc* nicht näher quantifizierbare Unsicherheit, da das gefundene Minimum keinesfalls global sein muss. Zur weiteren Absicherung der durch den Fitalgorithmus gefundenen Parameter, wurde daher eine weitergehende Analyse von χ^2 unter sukzessiver Variation der durch den Fit bestimmten Parametern durchgeführt. Zur Reduzierung des Rechenaufwands wurde hier bei einem Radius von $\pm 50\%$ eine Schrittweite von 1% gewählt. Für die Menge aller χ^2 bedeutet dies bei Variation von vier Parametern bereits eine Mächtigkeit von $\#\chi^2 = 10^8$. Die entsprechenden Daten für den $(0\frac{2}{4})$ -Reflex wurden zusätzlich in den beiden vorigen Abbildungen 6.10 und 6.11 durch gestrichelte Kreise dargestellt. Auf eine dezidierte Fehleranalyse wurde hierbei verzichtet. Die so bestimmten Werte bestätigen hierbei den generellen Verlauf der Datenpunkte. Somit konnte abschließend verifiziert werden, dass im Zuge der numerischen Auswertung der Messdaten der Levenberg-Marquardt Algorithmus stets das globale Minimum der mittleren quadratischen Abweichung χ^2 ermittelt hat.

6.3. Diskussion und Interpretation

Die Anregungsdynamik der In/Si(111)-Oberfläche unterhalb der Phasenübergangstemperatur kann anhand des in Abb. 6.12 dargestellten Helmholtz-Potentials nachvollzogen werden. Hierbei wurde die berechnete potentielle Gesamtenergie $E(q)$ pro (8×2) -Einheitszelle ($EZ_{(8 \times 2)}$) als Funktion einer generalisierten Strukturkoordinate q aufgetragen. Die Rechnungen wurden hierzu von S. Wippermann und W.G. Schmidt mithilfe von Dichtefunktionaltheorie am absoluten Temperaturnullpunkt $T = 0$ K unter Berücksichtigung sowohl elektronischer als auch phononischer Beiträge durchgeführt [221]. Die spezifische Variable q bezeichnet atomare Konfigurationen minimaler Energie, die den Wechsel von der $(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -Phase beschreiben und ergibt sich durch Addition der Eigenvektoren der für den Phasenübergang verantwortlichen Scher- und Rotationsmoden [57, 228]. Das Po-

tential in Abb. 6.12 (im Folgenden auch als PES bezeichnet, *potential energy surface*) hat insgesamt zwei äquivalente Minima bei $q \neq 0$ sowie ein lokales Minimum bei $q = 0$. Erstere kennzeichnen die hexagonale Anordnung der Atome im Grundzustand, während für $q = 0$ die atomaren Positionen kongruent zur (4×1) -rekonstruierten Phase sind. Das Öffnen einer Bandlücke von $E_g \approx 100$ meV [130, 164, 232, 233] während des $(4 \times 1) \rightarrow (8 \times 2)$ -Phasenübergangs bei $T = T_c$ liefert hierbei den wesentlichen Energiebeitrag zur Absenkung der Grundzustandsenergie um etwa $E_g = 100$ meV/ $EZ_{(8 \times 2)}$ gegenüber der Hochtemperaturphase. Die PES letzterer wurde ebenfalls in Abb. 6.12 schematisch in Form einer Parabel dargestellt (grau gestrichelt). Ferner lässt sich feststellen, dass beide atomaren Konfigurationen um eine Energiebarriere von $E_b = 40$ meV voneinander getrennt sind, sodass die Kettenstruktur der In-Atome auch unterhalb der Phasenübergangstemperatur als echte metastabile Phase ausgezeichnet ist. Wie eingangs erwähnt, ist nach Wall *et al.* bereits bekannt, dass eine ultrakurze optische Anregung mit 50 fs Laserpulsen bei einer Wellenlänge von 800 nm und einer Anregungsdichte von 2.1 mJ/cm² zu einer Aufhebung des Grundzustands führt und das System in ebenjene metastabile (4×1) -rekonstruierte Phase treibt [221]. *Ad hoc* sind hierbei zwei Anregungsszenarien denkbar. Beiden ist gemein, dass die optische Anregung der Oberfläche zu einer Änderung der PES dergestalt führt, dass die (4×1) -Rekonstruktion die energetisch bevorzugte Phase ist. Im ersten dieser beiden Szenarien wird der $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang

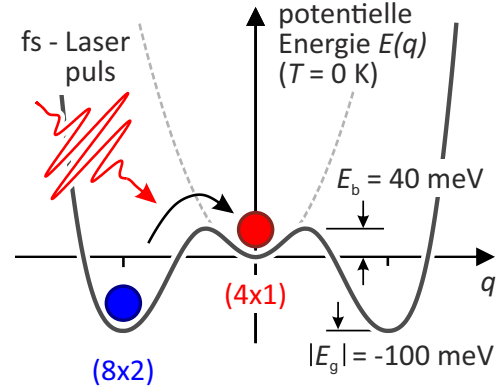


Abbildung 6.12.: Potentielle Energie des In/Si(111)-Systems als Funktion einer Strukturkoordinate q . Die beiden globalen Minima bei $q \neq 0$ bezeichnen den Grundzustand, während $q = 0$ für die metastabile (4×1) -rekonstruierte Phase steht. Beiden Phasen werden durch eine Energiebarriere E_b voneinander getrennt [221].

maßgeblich durch die elektronische Entropie getrieben, d.h. die Nichtgleichgewichtsanregung des Elektronensystems über die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren führt zu einem Schmelzen der CDW und damit zur Aufhebung der periodischen Gitterverzerrung. Im anderen Fall reicht die Anregung des elektronischen Subsystems allein nicht aus, um den Phasenübergang zu treiben. So bleibt als alternativer Anregungskanal eine durch Elektron-Phonon-Kopplung ausgelöste transiente Temperaturerhöhung über die Phasenübergangstemperatur T_c hinaus. Die Argumentationsgrundlagen, die fundamental gegen eine thermische Anregung des Phasenübergangs sprechen, werden im folgenden kurz anhand der in Kap. 6.1 und 6.2 beschriebenen Messungen zusammenfassend erläutert. Hierzu sei im Vorhinein erwähnt, dass bei der nachfolgenden Diskussion eine optische Anregung des Substrats vernachlässigt wird. Dies begründet sich vor allem aus den materialspezifischen Parametern von Silizium, betreffend sowohl den Absorptionskoeffizienten als auch die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit κ_{Si} . Ersterer ist für Licht mit einer Energie von 1.55 eV sehr gering, woraus sich eine mittlere Eindringtiefe von etwa 10^4 nm ergibt [10, 170]. Ferner kann jedwede eingebrachte Wärme effizient durch die außerordentlich hohe Wärmeleitfähigkeit von Silizium mit $\kappa_{\text{Si}} > 3000$ W/mK bei 30 K [68, 193] effizient abgeführt werden.

6.3.1. Konstitutiver Anregungsmechanismus

In Kapitel 6.1 wurde stellvertretend am Beispiel des $\left(\frac{1}{8}\frac{\overline{7}}{8}\right)$ -Reflexes gezeigt, dass die charakteristischen Signaturen des Grundzustands bei Anregungsfluenzen von $\Phi = 6.7$ mJ/cm² mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{exc}} = (370 \pm 90)$ fs vollständig abklingen. Im Rahmen des Fehlers zeigte der (00)-Reflex in der gewählten Beugungsgeometrie ein ähnliches Verhalten, wobei die Intensität hierbei nur um $\Delta I = (0.65 \pm 0.02)$ mit $\tau_{\text{exc}} = (350 \pm 10)$ fs einbricht. Demgegenüber zeigen die 4tel-Reflexe einen initialen Anstieg der Intensität, wobei die gemessene Zeitkonstante auch hier einen vergleichbaren Wert von $\tau_{\text{exc}} = (346 \pm 12)$ fs aufweist. Unmittelbar nach der optischen Anregung zeigen somit alle Reflexe eine Intensitätsänderung mit annähernd gleicher Zeitkonstante. Ein Debye-Waller-artiges Verhalten der Beugungsreflexe kann auf dieser kurzen Zeitskala durch das gegenläufige Verhalten der Intensitäten kategorisch ausgeschlossen werden, sondern muss vielmehr durch eine strukturelle Änderung der Oberfläche erklärt werden. Gleichzeitig ist die normierte transiente Intensität der 4tel-Reflexe überlagert mit einem temporären Intensitätseinbruch, welcher durch eine signifikant höhere Zeitkonstante von $\tau_{\text{heat}} = (2.2 \pm 0.3)$ ps beschrieben wird. Die unmittelbare Rückkehr in den Zustand kurz nach der Anregung erfolgt mit einer Abregungszeitkonstante von ungefähr $\tau_{\text{cool}} \approx 30$ ps. Identische Zeitkonstanten wurden sowohl für den thermisch diffusen Untergrund (vgl. Abb. 6.5), als auch für die Dynamik der optisch angeregten Hochtemperaturphase bei $T_0 = 142$ K in Kap. 5.2 beobachtet, sodass der überlagerte Intensitätseinbruch der 4tel-Reflexe nur durch eine temporäre Temperaturerhöhung ΔT der In-Monolage zu erklären ist. Die Temperatur

6. Initiale Dynamik des optisch getriebenen Phasenübergangs

erreicht schließlich bei $\Delta t \approx 6$ ps ihren höchstmöglichen Wert, was sich bei der höchsten experimentell zugänglichen Fluenz von $\Phi = 6.7 \text{ mJ/cm}^2$ zu $\Delta T \gtrsim 75 \text{ K}$ bestimmen lässt. Nach Kap. 4.3.1 ist dies weiterhin etwa 25 K unterhalb der Phasenübergangstemperatur von $T_c^+ = 131 \text{ K}$.

Aus dem vollständigen Verschwinden von 8tel-Reflexen als auch Streaks lässt sich somit konstatieren, dass der $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang bei der gewählten Fluenz von 6.7 mJ/cm^2 über die gesamte Oberfläche mit einer Zeitkonstante von etwa 350 fs getrieben wird. Indes entwickelt sich die Temperatur der Adsorbatlage auf signifikant längeren Zeitskalen und ist auch für $\Delta t \approx 6$ ps stets unterhalb der Phasenübergangstemperatur. Dies lässt den Schluss zu, dass der Übergang zur metastabilen (4×1) -Phase allein durch die Anregung des elektronischen Subsystems ausgelöst wird.

Modellbeispiel: DECP in Bismuth

Der photoinduzierte Phasenübergang in die unterkühlte (4×1) -Phase kann analog zur optischen Anregung kohärenter Phononen in Bismuth (wie auch in Antimon und Tellur) [28, 29, 235] erklärt werden. Im Grundzustand kristallisiert Bismuth in einer verzerrten kubischen Struktur, welche auch als A7-Struktur bezeichnet wird. Die Basis besteht dabei aus zwei Atomen, wobei diese entlang der Raumdiagonalen der rhomboedrischen Einheitszelle leicht versetzt angeordnet sind. Stabilisiert wird die Verzerrung durch den Peierls-Jones Mechanismus, bei dem (wie in Kap 3.2 beschrieben) der Energieverlust der atomaren Verrückung durch das Öffnen einer kleinen Bandlücke überkompensiert wird [166]. Wird der Abstand der zwei Basisatome durch eine externe Störung aus dem Gleichgewicht gebracht, beschreiben die relativen Positionen der Atome zueinander eine gedämpfte, voll-symmetrische Schwingung. Eine solche Störung kann dabei insbesondere durch eine ultrakurze optische Anregung mit fs-Laserpulsen erfolgen, indem durch das einfallende Licht kohärente optische Phononenmoden am Γ -Punkt der Brillouin-Zone angeregt werden. Aufgrund der festen Phasenbeziehung kann diese Schwingung durch einen zusätzlichen, zeitlich verschobenen Puls entweder verstärkt oder ausgelöscht werden [38, 82]. Prinzipiell kommen für die Anregung kohärenter Phononen nur zwei Mechanismen in Frage: die impulsiv stimulierte Raman-Streuung (ISRS, *impulsive stimulated Raman scattering*) [40] sowie die displazive Anregung (DECP, *displacive excitation of coherent phonons*) [235]. Erstere resultiert aus dem breiten Frequenzspektrum ultrakurzer Laserpulse, da hierbei mannigfaltige Kombinationsmöglichkeiten von Photonen mit unterschiedlicher Energie $\hbar\omega_{\text{ph}}$ die Erzeugung eines Phonons mit der Frequenz ω_0 über $\hbar\omega_{\text{ph}}^1 - \hbar\omega_{\text{ph}}^2 = \hbar\omega_0$ erlauben: die Atome erfahren aus ihrer Grundzustandsposition heraus eine initiale Kraft, die in einer oszillatorischen sinusförmigen Bewegung resultiert. Im DECP-Mechanismus hingegen modifiziert die optische Anregung zunächst die elektronische Verteilungsfunktion, woraus sich eine Potentialänderung in einen angeregten Zustand ergibt [235]. Mit der Änderung der PES des Gitters geht eine Verschiebung der

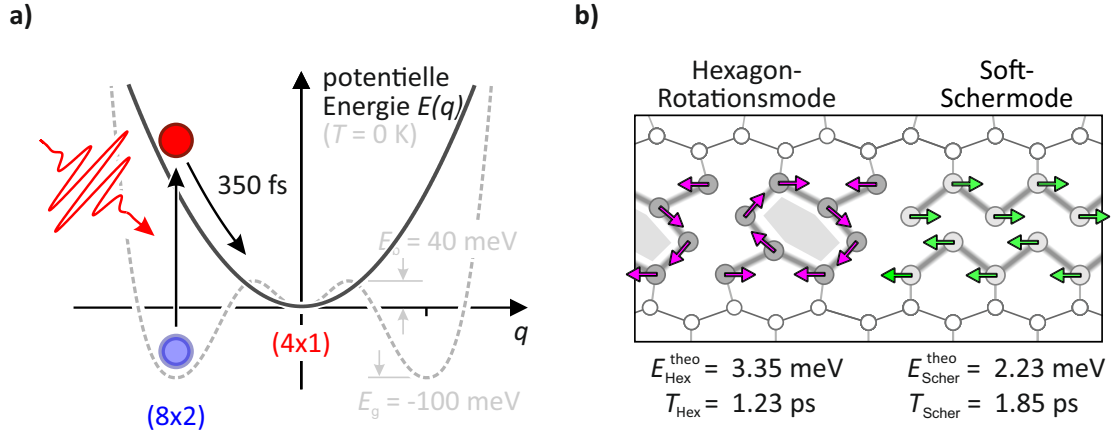


Abbildung 6.13.: a) Schematische Darstellung des DECP-Mechanismus für den optisch getriebenen Si(111)(8×2) \rightarrow (4×1)-In Phasenübergang: durch die Anregung von Elektronen ins Leitungsband ändert sich die PES, sodass die (4×1)-Phase gegenüber der hexagonalen Phase energetisch begünstigt ist. Das System folgt somit dem Potentialgradienten, wobei die Dauer der strukturellen Transformation bei hohen Fluenzen mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{exc}} \approx 350$ fs beschrieben wird. b) Die strukturelle Transformation von der hexagonalen Anordnung zu den zig-zag Ketten erfolgt durch die Linearkombination einer Hexagon-Rotationsmode (pinke Pfeile) sowie einer Soft-Schermode (grüne Pfeile), nach Ref. [180, 228]. Aus deren jeweiligen Energien [57] lassen sich die Periodendauern T_{Hex} und T_{Scher} bestimmen, wobei der (8×2) \rightarrow (4×1)-Phasenübergang gem. Abbildungsteil a) in $T/4$ erfolgt. Im Mittel ergibt sich so aus beiden Moden ein Wert von $T/4 = 385$ fs.

Gleichgewichtskoordinate $q_0 \rightarrow q_1$ einher, welche im einfachsten Modell proportional zur Anzahl der angeregten Ladungsträger ist. Durch den geänderten Potentialgradienten erfahren die Atome nun eine Kraft in Richtung des neuen Potentialminimums q_1 . Analog zum harmonischen Oszillator führt die (quasi-)symmetrische Form der Potentialfläche dann zu einer oszillatorischen kosinusförmigen Bewegung der Atome um q_1 . Sowohl für den ISRS- als auch den DECP-Mechanismus ist eine fundamentale Voraussetzung, dass die Pulsdauer des Lasers geringer als die Periodendauer der optischen Mode ist [40]. In Bismuth lässt sich durch den ISRS eine kohärente Bewegung der Basisatome senkrecht zur Peierlsverzerrung anregen, welche auch als E_g -Mode bezeichnet wird [82, 96]. Die Oszillation entlang der Raumdiagonalen wird hingegen als A_{1g} -Mode bezeichnet und gilt als Standardbeispiel für eine displazive Anregung. Die beobachteten Frequenzen der optisch angeregten, kohärenten A_{1g} -Mode liegen dabei typischerweise unterhalb des Gleichgewichtswert von $\nu_{1g} = 2.92$ THz, da im Zuge hoher Anregungsdichten zunehmend Anharmonizitäten des Gitterpotentials in den Vordergrund treten [81, 194].

Kooperative Bewegung der In-Atome

Der Mechanismus der *displacive excitation of coherent phonons* lässt sich unmittelbar auf den (8×2) \rightarrow (4×1)-Phasenübergang übertragen. Die optische Anregung von Elek-

6. Initiale Dynamik des optisch getriebenen Phasenübergangs

tronen durch Photonen der Energie $E = 1.55$ eV über die Bandlücke $E_g = 100$ meV führt zunächst zur Depopulierung elektronischer Zustände an der Valenzbandkante. Im klassischen Bild des Peierlsübergangs einer einatomigen Kette verschwindet hierdurch der energetische Vorteil der (8×2) - gegenüber der (4×1) -Struktur. Zwangsläufig verschieben sich somit die Grundzustandsminima der Potentialfläche energetisch nach oben. Ist die Dichte an photoinduzierten Löchern hoch genug, verschiebt sich auch das globale Minimum der PES zur (4×1) -Phase, sodass ab einer spezifischen Grenzfluenz der strukturelle Phasenübergang erfolgt. Grundvoraussetzung für dieses Szenario ist eine genügend hohe Lebensdauer der elektronischen Anregung gegenüber der atomaren Verrückung. Eine entsprechende Situation wurde in Abb. 6.13 a) schematisch dargestellt. Hierbei führt die optische Anregung durch einen ultrakurzen Laserpuls zu einer instantanen Änderung der PES. Das System befindet sich nicht länger in einem der beiden Grundzustandsminima (vgl. grau gestrichelte Kurve), sondern auf der Flanke einer transienten Potentialfläche. Durch den Potentialgradienten erfahren die Atome nun eine Kraft in Richtung (4×1) -Struktur. Im Grenzfall hoher Fluenzen erfolgt nun die Bewegung in das neue Minimum mit einer Zeitkonstante von 350 fs. Die strukturelle Transformation von den Hexagonen zu zig-zag Ketten erfordert die Linearkombination einer Hexagon-Rotationsmode und einer Soft-Schermode [69]. Beide Moden konnten sowohl experimentell [57], als auch theoretisch [180, 228] bestimmt werden. Die jeweilige Bewegung der Atome wurde in Abb. 6.13 b) sowohl für die Hexagon-Rotationsmode (pinke Pfeile), als auch die Soft-Schermode (grüne Pfeile) verdeutlicht. Durch sie werden kovalente Bindungen innerhalb der Hexagone aufgebrochen, während neue entlang der zig-zig Ketten gebildet werden. Ihre jeweiligen Periodendauern T lassen sich über $E = h/T$ durch Kenntnis ihrer individuellen Energien E berechnen. So ergeben sich aus den von Fleischer *et al.* mittels Raman-Spektroskopie publizierten Daten [57] spezifische Werte von

$$\begin{aligned} E_{\text{Hex}}^{\text{exp}} &= (3.5 \pm 0.2) \text{ meV} \\ \rightarrow T_{\text{Hex}}^{\text{exp}} &= (1.1 \pm 0.1) \text{ ps} \end{aligned} \quad (6.2)$$

für die Hexagon-Mode bzw.

$$\begin{aligned} E_{\text{Scher}}^{\text{exp}} &= (2.9 \pm 0.2) \text{ meV} \\ \rightarrow T_{\text{Scher}}^{\text{exp}} &= (1.4 \pm 0.1) \text{ ps} \end{aligned} \quad (6.3)$$

für die Schermode. Die mittels DFT theoretisch berechneten Schwingungsmodi von Wipermann *et al.* wurden in Abb 6.13 b) dargestellt. Sie stimmen mit den experimentellen Daten weitestgehend überein. Da das System bereits nach einer viertel Periode den metastabilen (4×1) -Zustand erreicht, sollte sich der zeitliche Verlauf des Phasenübergangs durch die Schwingungsperiode der langsamsten Mode abschätzen lassen und damit in-

nerhalb von

$$\tau_{\text{Scher}}^{\text{theo}} = 0.46 \text{ ps} \quad \text{bzw.} \quad (6.4)$$

$$\tau_{\text{Scher}}^{\text{exp}} = (0.35 \pm 0.03) \text{ ps} = T_{\text{Scher}}/4 \quad (6.5)$$

erfolgen. In Anlehnung an einen Satz von W. Nolting aus dem Lehrbuch *Grundkurs Theoretische Physik 1* (S.172) „Der höchste Richter einer jeden physikalischen Theorie ist das Experiment“ [157], zeigt sich hierbei, dass der experimentell ermittelte Wert $\tau_{\text{Scher}}^{\text{exp}}$ im Rahmen der Fehler ausgesprochen gut mit dem hier bei hohen Fluenzen gemessenen übereinstimmt.

Kritische Fluenz

Die Idee, eine Änderung der PES mit der Anzahl photoangeregter Elektronen zu verknüpfen, impliziert gleichzeitig die Existenz einer kritischen Fluenz Φ_c , ab der die zigzag Kettenstruktur gegenüber der (8×2) -Phase eine niedrigere potentielle Energie aufweist und ferner keine Energiebarriere zwischen beiden Phasen besteht. Demnach beschreibt Φ_c diejenige Fluenz, ab der die charakteristischen Signaturen des Grundzustands innerhalb des Beugungsbildes vollständig abklingen. Zwecks kleinschrittigerer Untersuchung der Intensitätsdynamik als Funktion der Anregungsfluenz wurden hierzu bei festen Verzögerungszeiten von $\Delta t = 2 \text{ ps}$ sowie $\Delta t = 60 \text{ ps}$ für 80 unterschiedliche Fluenzen im Bereich von 0.1 mJ/cm^2 bis 6.3 mJ/cm^2 jeweils 30 Beugungsbilder mit und ohne Anregung aufgenommen und die Dynamik der Reflexe (wie bisher) mithilfe einer Linienprofilanalyse bestimmt. Abbildung 6.14 zeigt hierzu exemplarisch die normierte Intensität des $(\frac{1}{8} \frac{25}{8})$ -Reflexes als Funktion der Fluenz zum Zeitpunkt $\Delta t = 2 \text{ ps}$ (links) sowie $\Delta t = 60 \text{ ps}$ (rechts) bei einer Basistemperatur von $T_0 = 30 \text{ K}$ in logarithmischer Darstellung. Unmittelbar nach der Anregung (links) zeigt ein Vergleich mit einer linearen Anpassung im Bereich von $0.1 \leq \Phi < 2 \text{ mJ/cm}^2$ (grau gestrichelt), dass die Intensität der Grundzustandssignaturen bereits bei minimalen Fluenzen mit $dI/d\Phi = -(0.5 \pm 0.1) \text{ cm}^2/\text{mJ}$ einbrechen. Ab einer Anregungsdichte von $\Phi_c = (2.0 \pm 0.1) \text{ mJ/cm}^2$ sind sämtliche 8tel-Reflexe sowie die charakteristischen Streaks vollständig verschwunden und von der Untergrundintensität nicht mehr zu unterscheiden (vgl. grau punktierte Gerade). Im Bereich niedriger Fluenzen zeigt sich hingegen bei $\Delta t = 60 \text{ ps}$ ein leicht differenziertes Bild: für $\Phi \lesssim 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ ist die normierte Reflexintensität aufgrund der geringen Abregungszeit von $\tau_{\text{rec}} < 100 \text{ ps}$ (vgl. Abb. 6.7) nahezu auf ihrem ursprünglichen Wert bei $\Delta t < 0 \text{ ps}$. Darauf folgt ein vergleichsweise schneller Intensitätsabfall bis zum vollständigen Verschwinden. Ab $\Phi \gtrsim 2 \text{ mJ/cm}^2$ vollzieht sich die Rückkehr in den Grundzustand dann derart verzögert, dass selbst 60 ps nach der Anregung kein Intensitätsanstieg beobachtet werden kann. Dies wird durch den direkten Vergleich der dargestellten Linienprofile bei $\Phi = 2 \text{ mJ/cm}^2$ (orange) und $\Phi = 0 \text{ mJ/cm}^2$

6. Initiale Dynamik des optisch getriebenen Phasenübergangs

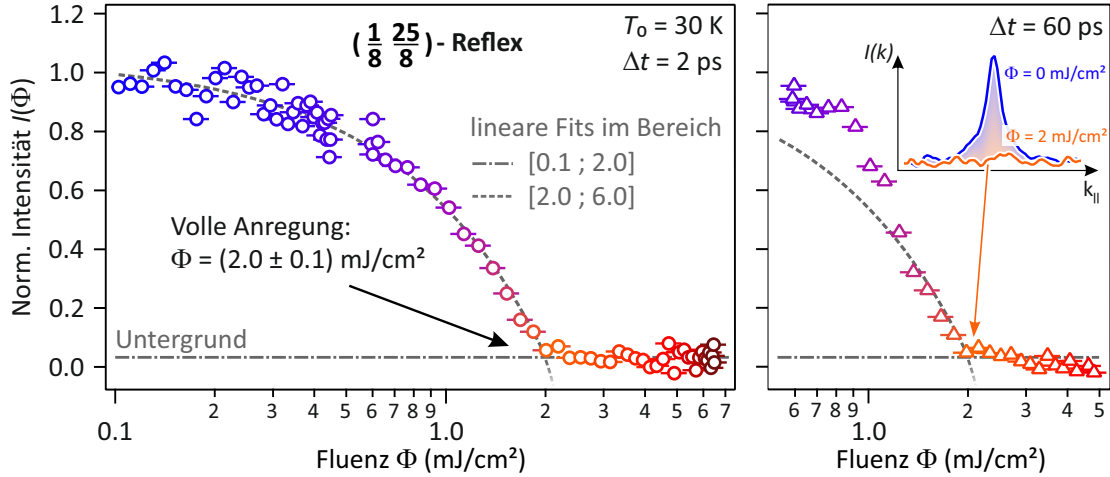


Abbildung 6.14.: Auf negative Verzögerungszeiten $\Delta t < 0$ ps normierte Intensität $I(\Phi)$ des $(\frac{1}{8} \frac{25}{8})$ -Reflexes bei $\Delta t = 2$ ps (links) sowie $\Delta t = 60$ ps (rechts) als Funktion der Fluenz in halb-logarithmischer Darstellung. Links: für $0 \leq \Phi \lesssim 2 \text{ mJ/cm}^2$ wird ein linearer Intensitätsabfall beobachtet, wie der Vergleich mit einem linearen Fit (grau gestrichelt) illustriert. Oberhalb von etwa 2 mJ/cm^2 wird der $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang über die gesamte Oberfläche getrieben. Rechts: aufgrund der endlichen Zeitkonstante für die Rückkehr in den Grundzustand zeigt sich hier im Bereich niedriger Fluenzen ein leicht unterschiedliches Verhalten. Indes, für $\Phi > 2 \text{ mJ/cm}^2$ kann auf für $\Delta t = 60$ ps kein Wideranstieg der Intensität beobachtet werden, wie die dargestellten Linienprofile ebenfalls verdeutlichen.

(blau) im rechten Teilbild zusätzlich verdeutlicht.

Aus dem vollständigen Verschwinden jedweder Signaturen des Grundzustands im Beugungsbild ab der kritischen Fluenz Φ_c lässt sich zusammenfassend schlussfolgern, dass der $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang oberhalb von Φ_c über die gesamte Oberfläche erfolgt. Gemäß der potentiellen Energie $E(q)$ aus Abb. 6.12 muss das System dabei am absoluten Temperaturnullpunkt pro (8×2) -Einheitszelle eine Gesamtenergie von $\Delta E = 140 \text{ meV}$ aufbringen, welche sich sowohl aus der Energiebarriere von $E_b = 40 \text{ meV}$ als auch der Energiedifferenz beider Phasen in Höhe von $|E_g| = 100 \text{ meV}$ zusammensetzt¹. Ohne weitere Betrachtung einzelner Anregungsprozesse und deren gegenseitige Kopplungen, lässt sich bereits aus dieser rein energetischen Betrachtungsweise eine Größenordnung für die minimale kritische Fluenz abschätzen. Grundlage ist hierfür die naive Vorstellung, dass die durch die optischen Pulse ins System eingebrachte Energie ausschließlich für die Phasentransformation zur Verfügung steht. Treffen demzufolge n Photonen mit der Energie E_{ph} unter der Absorptionswahrscheinlichkeit P_A auf die Oberfläche, so muss die Gesamtenergie aller absorbierten Photonen mindestens $\Delta E = 140 \text{ meV}$ pro (8×2) -Einheitszelle betragen. Die Absorptionswahrscheinlichkeit wurde in Kapitel 5.3 anhand der transienten Temperaturerhöhung zu $P_A = (5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ für die Hochtemperaturpha-

¹Diese Betrachtung gilt natürlich nur für die unmittelbare Transformation auf kurzen Zeitskalen, da das System für unendliche hohe Zeiten auch für den Fall $E(q = 0) < E(q \neq 0) < E_b$ dem thermodynamischen Gleichgewicht entgegenstrebt, ungeachtet der Existenz einer Energiebarriere E_b .

se abgeschätzt. Unter der - im Detail sicher nicht ganz korrekten - Annahme, dass sich diese während des Phasenübergangs nicht signifikant ändert, lässt sich also

$$n \cdot E_{\text{ph}} \cdot P_{\text{A}} \stackrel{!}{=} 140 \text{ meV} \quad (6.6)$$

formulieren. Mit $E_{\text{ph}} = 1.55 \text{ eV}$ ergibt sich damit die Anzahl n der einfallenden Photonen pro Einheitszelle ($\text{EZ}_{(8 \times 2)}$) zu

$$n = (181 \pm 36) \frac{1}{\text{EZ}_{(8 \times 2)}}. \quad (6.7)$$

Über die Größe der (8×2) -Einheitszelle von $A_{(8 \times 2)} \approx 2.04 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ gelingt damit unmittelbar die Berechnung der minimalen Fluenz

$$\Phi_c^{\text{th}} = (2.2 \pm 0.3) \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}, \quad (6.8)$$

ab der genügend Energie absorbiert wurde, um die $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Energiebarriere in Höhe von 140 meV zu überwinden. Trotz der zahlreichen impliziten Näherungen und Annahmen zeigt sich hierbei eine überraschend gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Eine geringe Abweichung zwischen berechneten und experimentell bestimmtem Wert ist indes aufgrund der unterschiedlichen Ausgangstemperaturen von $T = 0 \text{ K}$ (theoretisch) bzw. $T = 30 \text{ K}$ (experimentell) nicht verwunderlich: mit steigender Temperatur ist eine Verringerung der Bandlücke zu erwarten, wie es neben der Si(111)-In- [207] außerdem auch z.B. für die Si(553)-Au- [6] sowie die Cu(001)-In-Oberfläche [86] beobachtet wurde.

Differenzierte Unterteilung der Anregungsdynamik

Im Gegensatz zu den charakteristischen Reflexen des Grundzustands, deren fluenzabhängige Intensitäten bei $\Delta t = 2 \text{ ps}$ (60 ps) lediglich eine lineare Abnahme bis zum vollständigen Verschwinden bei $\Phi_c = (2.0 \pm 0.1) \text{ mJ/cm}^2$ beschreiben (vgl. Abbildung 6.14), weisen die 4tel-Reflexe eine mehrteilige Struktur als Funktion der Fluenz auf. Zur Veranschaulichung dessen wurde in Abb. 6.15 die auf $\Delta t < 0 \text{ ps}$ normierte Intensität des $(\frac{1}{4} \frac{13}{4})$ -Reflexes als Funktion der Fluenz aufgetragen. Ebenso wie in Abb. 6.14 beträgt hierbei die Zeitdifferenz zwischen optischer Anregung und Abrage $\Delta t = 2 \text{ ps}$ bei identischer Basistemperatur von $T_0 = 30 \text{ K}$. Anhand ihres jeweiligen Verhaltens lässt sich dabei die Intensität in drei verschiedene Bereiche gliedern. Bei geringen Fluenzen lässt sich nur ein geringer Anstieg von $I(\Phi)$ beobachten. Die ebenfalls dargestellte lineare Anpassungsfunktion im Intervall von 0.1 mJ/cm^2 bis 0.9 mJ/cm^2 (graue Strichpunktlinie) zeigt hierbei keine systematischen Abweichungen, sodass von einem linearen Verhalten auszugehen ist. Ab $\Phi \approx 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ ändert sich dann die Steigung abrupt und die nor-

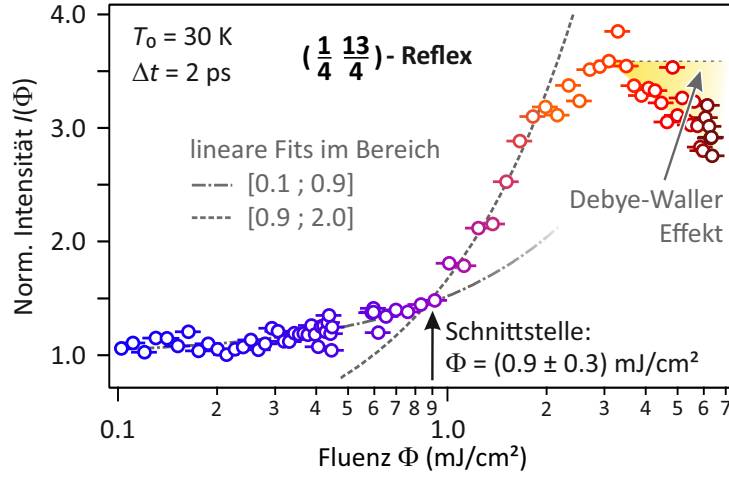


Abbildung 6.15.: Normierte Intensität $I(\Phi)$ des $(\frac{1}{4} \frac{13}{4})$ -Reflexes bei $\Delta t = 2$ ps als Funktion der Fluenz in halb-logarithmischer Darstellung. Im Gegensatz zu dem in Abb. 6.14 stellvertretend aufgetragenen Achtel-Reflex lässt sich das Verhalten der Viertel-Reflexe augenscheinlich in drei verschiedene Bereiche einteilen: für $0 \leq \Phi \lesssim 0.9$ mJ/cm² zeigt die Intensität ein lineares Verhalten mit geringer Steigung (vgl. grau gepunkteten Fit). Darauf folgt ein Abschnitt mit ebenfalls linearem, jedoch deutlich höherer Steigung bis $\Phi \lesssim 2.0$ mJ/cm² (vgl. grau gestrichelten Fit). Für höhere Fluenzen erfolgt der Phasenübergang über die gesamte Oberfläche, das transiente Aufheizen der metastabilen (4×1) -Phase äußert sich hingegen nach dem Debye-Waller Effekt in einem leichten Intensitätsverlust und skaliert sichtbar mit der Fluenz.

mierte Intensität steigt ebenfalls weitestgehend linear bis auf ein Maximum von etwa 350 %¹. Ab 2 mJ/cm² vollzieht sich dann der Phasenübergang über die gesamte Oberfläche, sodass ein weiterer Anstieg von $I(\Phi)$ nicht erfolgt. Wie in Kap. 6.2.2 gezeigt, lässt sich jedoch zuvor bereits eine transiente Temperaturerhöhung der In-Monolage feststellen, die ihr Maximum bei $\Delta t \approx 6$ ps erreicht. Sie drückt sich aus in einer signifikanten Intensitätsabnahme gemäß dem Debye-Waller Effekt und beeinflusst auch bei $\Delta t = 2$ ps merklich die Intensität der 4tel-Reflexe. Wie Abb. 6.15 zeigt, skaliert der Intensitätseinbruch erwartungsgemäß mit der Fluenz.

Die fluenzabhängige Anregungsdynamik lässt sich somit insbesondere durch Vergleich der Abbildungen 6.14 und 6.15, sowie der Anregungszeitkonstante τ_{exc} in Kap. 6.2.1, Abb. 6.8, offenkundig in drei verschiedene Bereiche gliedern. Eine adäquate Interpretation dieses komplexen Verhaltens kann hierbei jedoch nur sukzessive unter Berücksichtigung aller Messergebnisse erfolgen. Nachdem der grundsätzliche Mechanismus des optisch getriebenen Phasenübergangs nun im Schema einer displaziven Anregung interpretiert werden konnte, erfolgt abschließend die erforderliche Zusammenfassung, Verzahnung und Interpretation der Messergebnisse, welche sich zwecks Übersichtlichkeit nach dem folgenden Schema gliedert. Im Bereich hoher Anregungsdichten, d.h. für $\Phi > \Phi_c$

¹Die relative Intensitätszunahme ist hierbei im wesentlichen abhängig vom dynamischen Formfaktor der unterschiedlichen Reflexe und daher von untergeordneter Bedeutung.

erfolgt die strukturelle Transformation über die gesamte Oberfläche. Für Fluenzen im Bereich von $0.9 \text{ mJ/cm}^2 < \Phi < 2 \text{ mJ/cm}^2$ erfolgt hingegen nur eine Teilanregung der Oberfläche, während die Messergebnisse für $\Phi \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ keinen eindeutigen Schluss über die Dynamik und Kinetik der Anregung zulassen. Alle drei Teilbereiche werden daher im folgenden nach dem Schema

A. Bereich hoher Fluenzen: $\Phi \geq 2 \text{ mJ/cm}^2$

B. Übergangsbereich: $0.9 \text{ mJ/cm}^2 < \Phi < 2 \text{ mJ/cm}^2$

C. Bereich niedriger Fluenzen: $\Phi \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$

in einem möglichst konsistentem Bild diskutiert.

6.3.2. A. Mechanismus bei hohen Fluenzen

Zeitkonstante und transiente Erwärmung

Sowohl die fluenzabhängige Intensität der 8tel-Reflexe in Abb. 6.14 als auch jene der 4tel-Reflexe in Abb. 6.15 weisen im Bereich von $\Phi > 2 \text{ mJ/cm}^2$ ein kongruentes Bild dergestalt auf, dass sich der $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang infolge der optischen Anregung über die gesamte Oberfläche vollzieht. Bei einer Fluenz von $\Phi = (2.1 \pm 0.2) \text{ mJ/cm}^2$ wird die strukturelle Transformation der Oberfläche dabei im Mittel durch eine Zeitkonstante von $\tau_{\text{exc}} = (700 \pm 100) \text{ fs}$ beschrieben (vgl. Abb. 6.8). Für höhere Fluenzen suggeriert der Verlauf von τ_{exc} einen sättigenden Verlauf zu niedrigeren Werten. Durch Erhöhung der Zeitauflösung konnte hier bei $\Phi = (6.7 \pm 0.6) \text{ mJ/cm}^2$ die transiente Dynamik der Anregung zu $\tau_{\text{exc}} = (350 \pm 10) \text{ fs}$ bestimmt werden. Eine ähnliche Abhängigkeit der Anregungszeitkonstante von der Fluenz konnten Sciaini *et al.* für einen nicht-thermischen Phasenübergang im Volumen mithilfe zeitaufgelöster Transmissions-Elektronenbeugung beobachten [183]. Hierbei wurde die irreversible Änderung des Aggregatzustands von *fest* nach *flüssig* in 30 nm dicken, freistehenden Bismuthfilmen für Fluenzen bis 23 mJ/cm^2 studiert. Analog zu den oben beschriebenen Beobachtungen konnte dabei eine Verringerung der Anregungszeitkonstanten mit steigender Fluenz nachgewiesen werden. Die Autoren erklärten dies durch die graduelle Änderung der Potentialfläche infolge der optischen Anregung: mit der Anzahl photoangeregter Elektronen steigt die treibende Kraft auf die Atome, was sich unmittelbar in einer Verringerung der Phasenübergangsdauer manifestiert. Für den $\text{Si}(111)(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -In Phasenübergang lassen die Messergebnisse eine ähnliche Schlussfolgerung zu, da der energetische Vorteil der (8×2) -Phase im wesentlichen durch die Absenkung elektronischer Zustände erfolgt: ist die Anregungsdichte oberhalb der kritischen Fluenz $\Phi_c \approx 2 \text{ mJ/cm}^2$, so wird ebenjener energetische Gewinn des Grundzustands überkompensiert. Im Bilde der PES eines angeregten Systems, wie sie in Abb. 6.16 a) schematisch dargestellt ist, folgt das System nun durch

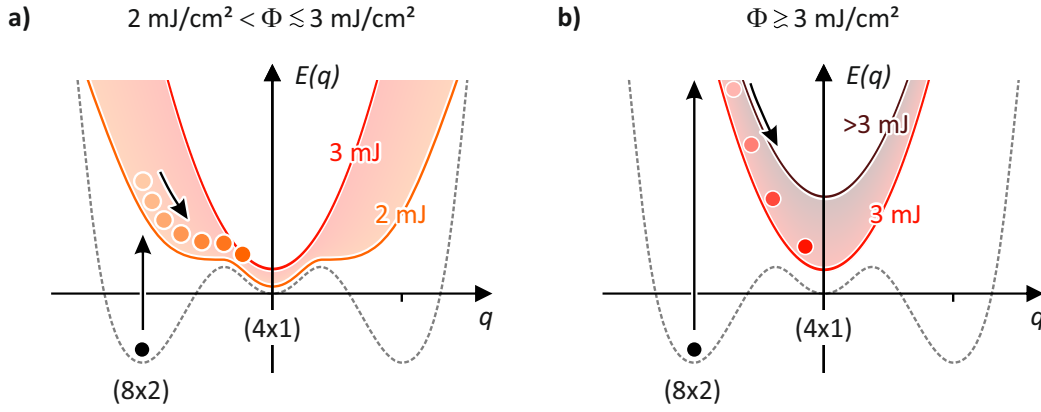


Abbildung 6.16.: Schematische Darstellung der displaziven Anregung für den $\text{Si}(111)(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -In-Phasenübergang oberhalb der kritischen Fluenz Φ_c . a) Im Bereich $2 \text{ mJ/cm}^2 < \Phi \lesssim 3 \text{ mJ/cm}^2$ verringert sich die Zeitkonstante τ_{exc} für den Phasenübergang mit steigender Fluenz. Im Bild der DECP erfordert dies eine Änderung des Potentialgradienten, welcher mit der Anzahl photoangeregter Elektronen skaliert. Die Änderung der PES wurde hierbei farblich von orange (2 mJ/cm^2) bis rot (3 mJ/cm^2) verdeutlicht. b) Ab $\Phi \gtrsim 3 \text{ mJ/cm}^2$ lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikante Änderung der Zeitkonstante feststellen, was auf einen von der Fluenz unabhängigen erzeugten Potentialgradienten hinweist. Dennoch skaliert auch in diesem Bereich die transiente Temperaturerhöhung ΔT der metastabilen (4×1) -Phase bei $\Delta t \approx 6 \text{ ps}$ mit der Fluenz: trotz konstantem τ_{exc} wird demzufolge weiterhin Energie im Elektronensystem gespeichert. Diese potentielle Energie drückt sich durch eine vertikale Verschiebung der PES aus, welche im weiteren Verlauf durch Elektron-Phonon Kopplung mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{heat}} \approx 2.2 \text{ ps}$ relaxiert.

eine beschleunigte Bewegung entlang der Potentialkurve in die (4×1) -Phase. Die Anregung des Elektronensystems resultiert demzufolge in einer kollektiven Bewegung der Oberflächenatome in Form der in Abb. 6.13 dargestellten Hexagon-Rotationsmode sowie Soft-Schermode. Dabei wird die Frequenz der zwei Moden maßgeblich durch das Potential vorgegeben [61, 238]. Ferner deutet die Anregungskonstante darauf hin, dass die transiente PES im Bereich hoher Fluenzen gleich oder ähnlich zu jener oberhalb der Phasenübergangstemperatur bei $T > T_c$ ist, da die Dauer der strukturellen Transformation anhand von Literaturwerten im thermodynamischen Gleichgewicht (betreffend die Eigenenergien E_{Hex} sowie E_{Scher}) berechnet werden konnte (vgl. Gln. 6.2 und 6.3). Dass τ_{exc} für hohe Fluenzen weitgehend konstant ist, kann hierbei nicht durch Änderung des Absorptionsquerschnitts verstanden werden, da gleichzeitig die Temperatur der In-Monolage von etwa $\Delta T \approx 20 \text{ K}$ bei $\Phi = 2.1 \text{ mJ/cm}^2$ auf ungefähr $\Delta T \approx 75 \text{ K}$ bei $\Phi = 6.5 \text{ mJ/cm}^2$ steigt (vgl. Abb. 6.11). Die ins Elektronensystem eingebrachte Energie muss sich demzufolge zusätzlich in einer zur Energieachse parallelen Verschiebung der PES äußern. Diese Verschiebung skaliert dann mit der Fluenz, wie in Abb. 6.16 schematisch gezeigt. Die Rückkehr zur PES des Grundzustands erfolgt dann über den Energietransfer vom angeregten elektronischen Subsystem zum Gitter via Elektron-Phonon

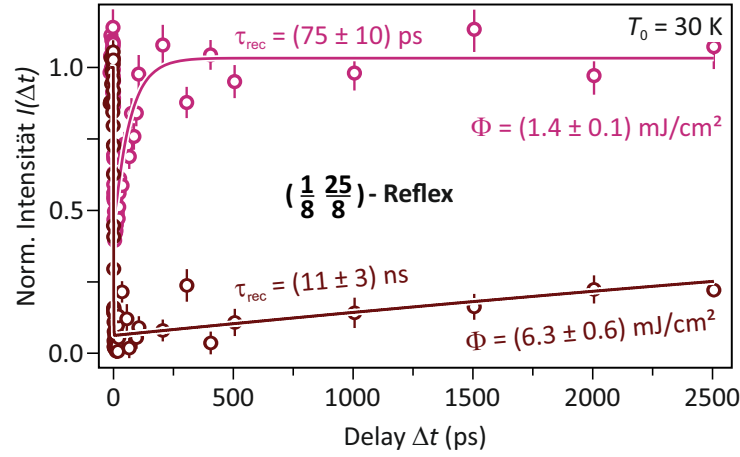


Abbildung 6.17.: Transiente Intensität des $(\frac{1}{8} \frac{25}{8})$ -Reflexes bei zwei unterschiedlichen Fluenzen von $\Phi = (6.3 \pm 0.6) \text{ mJ/cm}^2$ (rot/braun) sowie $\Phi = (1.4 \pm 0.1) \text{ mJ/cm}^2$. Für ersteren betrug das Filmalter etwa 330 min., während letzterer etwa 120 min. alt war. Der Druck innerhalb der Vakuumapparatur war dabei stets im Bereich von 10^{-10} mbar. Bei vollständiger Anregung der Oberfläche oberhalb von 2.0 mJ/cm^2 wird die Rückkehr in den Grundzustand im wesentlichen durch die Anzahl an Restgasatomen bestimmt [146, 221]. Im dargestellten Fall lässt sich hier mittels eines exponentiellen Fits eine Zeitkonstante von $\tau_{\text{rec}} = (11 \pm 3) \text{ ns}$ abschätzen. Bei Fluenzen unterhalb von 2.0 mJ/cm^2 werden hingegen deutlich kürzere Zeitkonstanten beobachtet (vgl. lila Daten), wie Kap. 6.3.3 beschreibt.

Kopplung mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{heat}} \approx 2.2 \text{ ps}$. Hierdurch bilden sich zum einen die Minima der (8×2) -Phase in der transienten PES zurück, während sich zum anderen auch die zur $E(q)$ -Achse parallele Verschiebung der PES langsam aufhebt. Aufgrund der Energiebarriere von $E_b = 40 \text{ meV}$ befindet sich das System jedoch weiterhin in der metastabilen (4×1) -Phase. Diese kühlt dann über elektronischen und phononischen Wärmetransport in das kalte Silizium-Substrat auf einer, im Vergleich zum Phasenübergang, signifikant höheren Zeitskala von $\tau_{\text{cool}} \approx 30 \text{ ps}$ ab. Die endgültige strukturelle Rückkehr in den Grundzustand kann nur durch die Überwindung der Energiebarriere erfolgen. Anhand der transienten Intensität des $(\frac{1}{8} \frac{25}{8})$ -Reflexes in Abb. 6.17 kann unmittelbar nachvollzogen werden, dass bei voller Anregung der Oberfläche (rot/braun) bei einer Fluenz von 6.3 mJ/cm^2 die Rückkehr in den Grundzustand durch eine Zeitkonstante im ns-Bereich beschrieben wird. Nach Wall *et al.* wird der Phasenübergang bei voller Anregung von der stark unterkühlten (4×1) - zur (8×2) -Phase fast ausschließlich durch Defekte in Form von Restgasatomen getriggert [60, 188, 221]. Diese können lokal eine (4×2) - bzw. (8×2) -Rekonstruktion erhalten (sog. *pinning*) [56, 163], sodass sie nach der Anregung Ausgangspunkt für die Propagation einer eindimensionalen (8×2) -Phasenfront sind [221]. Die zeitliche Rückbildung des Grundzustands weist daher eine direkte Abhängigkeit vom Filmalter, d.h. vom mittleren Abstand der Adsorbate aus

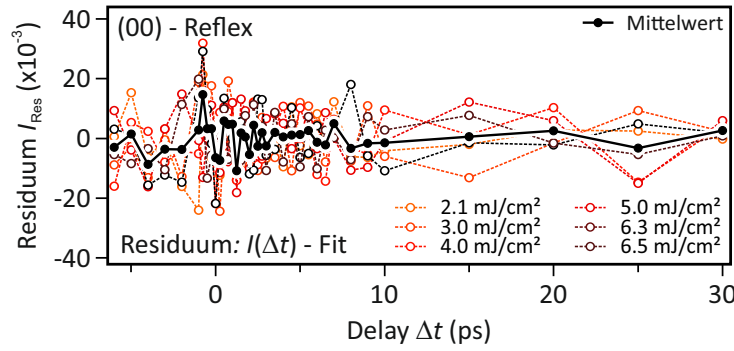


Abbildung 6.18.: Residuum I_{Res} der transienten Intensität $I(\Delta t)$ des (00)-Reflexes und der entsprechenden doppel-biexponentiellen Fitfunktion aus Abb. 6.6 als Funktion der Verzögerungszeit Δt für Fluenzen von 2.1 mJ/cm^2 bis 6.5 mJ/cm^2 . Zur besseren Verdeutlichung wurde ferner aus allen Kurven der arithmetische Mittelwert bestimmt (schwarz). Anhand der Daten lässt sich keine signifikante oszillatorische Komponente im transienten Intensitätssignal feststellen.

dem Restgas, auf¹. Wird hingegen nicht die gesamte Oberfläche angeregt, so erfolgt der Rückfall in den Grundzustand trotz des geringeren Filmmalters von 120 min. auf signifikant kürzeren Zeitskalen (lila Messdaten). Dieser Fall wird im nächsten Unterkapitel beschrieben.

Analyse des Residuum

Die in Abb. 6.16 dargestellten Potentiale der photoangeregten PES suggerieren, dass der strukturelle $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang im Formalismus des DECP durch eine gedämpfte Schwingung um das Potentialminimum bei $q = 0$ erfolgt. Im Kontext dieser Überlegung würde sich dabei die kooperative Bewegung der Atome in Form der angeregten optischen Moden als eindeutige oszillatorische Signatur im transienten Signal über eine Änderung des Strukturfaktors $F(\Delta \mathbf{k})$ manifestieren. Im Modellbeispiel des optisch angeregten Bismuths erlaubte dieser Effekt etwa die Beobachtung der gedämpften A_{1g} -Mode mithilfe von zeitaufgelöster Röntgenbeugung im Volumen [17, 61, 194]. Abbildung 6.18 zeigt hierzu die Differenz des exponentiellen Fits und der transienten Intensität $I(\Delta t)$ des Spiegelreflexes aus Abb. 6.6 als Funktion der Verzögerungszeit Δt für unterschiedliche Fluenzen. Zwecks besserer Sichtbarkeit wurde ferner der Mittelwert über alle sechs Fluenzen bestimmt (schwarze Punkte). Obgleich der (00)-Reflex aufgrund seiner hohen Intensität das höchste Signal-zu-Rausch Verhältnis bietet, lässt sich anhand der dargestellten Daten augenscheinlich keinerlei Oszillation feststellen. Eine erste Vermutung legt hierbei nahe, dass in der gewählten Beugungsordnung der dy-

¹Die hier vorgestellten Zeitkonstante von $\tau_{\text{rec}} \approx 11 \text{ ns}$ bei einem Filmmalter von 330 min. ist weit größer als alle von Wall *et al.* publizierten Daten. Als Grund hierfür können deutlich verbesserte Vakuumbedingungen mit einem Druck von $p < 3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ angegeben werden, während jene bei S. Wall aufgrund einer Dekalibration der Druckmesseinheit eher im 10^{-8} mbar -Bereich waren.

namische Formfaktor des (00)-Reflexes keine ausreichende Abhängigkeit auf derartige kohärente Schwingungen aufweist. Dennoch konnte auch bei allen anderen untersuchten Beugungsordnungen (bei teilweise erheblich höheren Messtoleranzen) keine Oszillation beobachtet werden. Trivialerweise ergibt sich hieraus unmittelbar die Schlussfolgerung, dass Oszillationen des Strukturfaktors zwar vorhanden sind, diese jedoch unterhalb der Detektionsgrenze liegen, oder aber dass eine kohärente Bewegung der Oberflächenatome unmittelbar nach Durchlaufen des Phasenübergangs unterdrückt wird. Letzteres kann durch eine genauere Betrachtung der atomistischen Dynamik für beide Richtungen des $(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergangs weiter fundiert werden. Wie oben beschrieben, wird die strukturelle Transformation von der hexagonalen zur (4×1) -Phase durch die Linearkombination einer Hexagon-Rotationsmode sowie einer Soft-Schermode beschrieben. Hiermit geht eine Verschiebung der phononischen Zustandsdichte zu niedrigeren Frequenzen einher [228], während die Hexagon-Mode gemäß ihrer Natur kein Äquivalent in der Hochtemperaturphase besitzt. Der Rückweg zur (8×2) -Phase wird daher auf anderem Wege durch die Eigenvektoren einer Schermode sowie zwei entarteten, niederfrequenten Rotationsmoden in der Nähe des X-Punktes beschrieben [57, 180, 228]. Erstere beschreibt dabei eine identische atomistische Bewegung wie ihr Äquivalent im Grundzustand, wobei die Energie im Vergleich zur steiferen hexagonalen Struktur mit $E_{\text{Scher}}^{\text{exp}} = (3.5 \pm 0.1)$ meV in Übereinstimmung mit theoretischen Werten um mehr als 1 meV verschoben ist (vgl. Abb. 6.13). Demgegenüber besitzt die Rotationsmode der zig-zag Ketten eine niedrigere Energie von $E_{\text{Rot}}^{\text{theo}} = 2.1$ meV [180, 228]. (Aufgrund ihrer geringen Energie konnte diese Mode in den Raman-Spektren von Fleischer *et al.* [57] nicht hinreichend aufgelöst werden). Hier macht sich der Unterschied zwischen der „klassischen“ displaziven Anregung einer kohärenten Mode in optisch angeregtem Bismuth und dem strukturellen $\text{Si}(111)(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -In-Phasenübergang bemerkbar: die strukturelle Änderung erfordert eine anharmonische Kopplung unterschiedlicher Phononen, welche die zunächst intuitive Schwingung des Systems um das Potentialminimum bei $q = 0$ unterdrückt. Das abrupte Ausbleiben einer Oszillation zwischen beiden Phasen nach vollständigem Durchlaufen des strukturellen Phasenübergangs konnte z.B. auch in VO_2 [222] oder $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ [18] beobachtet werden.

6.3.3. B. Der Übergangsbereich

Im Gegensatz zum vorangegangenen Unterkapitel vollzieht sich der Phasenübergang bei Anregungsfluenzen im Bereich von $0.9 \text{ mJ/cm}^2 < \Phi \leq 2 \text{ mJ/cm}^2$ nicht über die gesamte Oberfläche. Nach Abb. 6.14 beträgt der Intensitätseinbruch der Achtel-Reflexe sowie Streaks bei 0.9 mJ/cm^2 etwa $\Delta I = (0.57 \pm 0.02)$. Bei Erhöhung der Fluenz sinkt dieser linear auf $\Delta I = 1$ bei $\Phi = (2.0 \pm 0.1) \text{ mJ/cm}^2$. Der transiente Intensitätseinbruch als Funktion der Anregungsdichte geht einher mit einer augenscheinlich exponentiell abfallenden Anregungszeitkonstante von $\tau_{\text{exc}} = (1.9 \pm 0.2) \text{ ps}$ auf unter 1 ps, wie Abb. 6.8

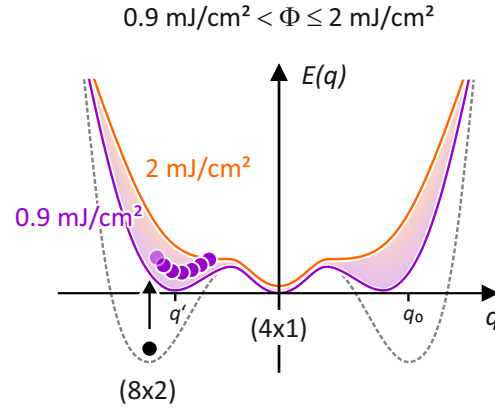


Abbildung 6.19.: Schematische Darstellung zur Änderung der Potentialfläche für den Si(111)(8 × 2) ↔ (4 × 1)-In-Phasenübergang unterhalb der kritischen Fluenz Φ_c . Die elektronische Anregung führt zu einer Anhebung der zwei Minima bei $q \neq 0$, sodass die energetisch bevorzugte Phase die (4 × 1)-Struktur ist. Zwischen beiden Phasen besteht jedoch weiterhin einer (verminderte) Energiebarriere mit $E_b < 40$ meV, sodass der Phasenübergang nicht über die gesamte Oberfläche erfolgt.

zeigt. Zusammenfassend lässt sich hieraus konstatieren, dass auch in diesem Regime die Anregung des elektronischen Subsystems eine energetische Anhebung der (8 × 2)-Minima bei $q \neq 0$ unter Berücksichtigung zweier Randbedingungen verursacht: zum einen muss das Potentialminimum der (4 × 1)-Rekonstruktion unterhalb jenem der hexagonalen Phase liegen, und zum anderen müssen beide Phasen nach wie vor durch eine - wenn auch verminderte - Energiebarriere $E_b < 40$ meV voneinander getrennt sein. Erstere Bedingung ergibt sich unmittelbar aus dem gegenläufigen Verhalten der Intensität von Achtel- und Viertel-Reflexen, letztere aus der Tatsache, dass die Signaturen des Grundzustands im Beugungsbild nicht vollständig verschwinden. Im Rahmen dieser Überlegungen muss sich die Energiebarriere mit steigender Anregungsdichte immer weiter aufheben, sodass ab 2 mJ/cm^2 $E_b = 0$ gilt. Zur Verdeutlichung dieser Dynamik wurde in Abbildung 6.19 eine mögliche, schematische Form der transienten Potentialfläche für $\Phi = 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ (lila Kurve), sowie für $\Phi = 2 \text{ mJ/cm}^2$ (orangene Kurve) aufgetragen. Der leichten Erhöhung der transienten Temperatur bei $\Delta t \approx 6 \text{ ps}$ auf bis zu $\Delta T \approx 20 \text{ K}$ wurde auch hier durch eine vertikale Verschiebung der PES Rechnung getragen, sodass $E(q = 0) > 0$.

Struktur der Oberfläche bei partieller Anregung

Grundsätzlich lassen sich für eine partielle Anregung der Oberfläche zunächst zwei verschiedene Modelle entwickeln: die *heterogene* sowie die *homogene* Anregung. Die Oberflächenstruktur beider Modelle unmittelbar nach der Anregung, d.h. für $\Delta t > \tau_{\text{exc}}$, wurde in nebenstehender Abb. 6.20 für eine Domänenrichtung illustrativ dargestellt. Dabei wurden die (quasi-)eindimensionalen atomaren Ketten mit hexagonaler Struktur blau und jene mit zig-zag Struktur rot unterlegt. Ferner wurde die unumgängliche Adsorpti-

on von Restgasatomen durch schwarze Kreise berücksichtigt.

Im Falle einer heterogenen Anregung erfolgt die strukturelle Transformation einzelner Einheitszellen statistisch über die Oberfläche verteilt. Da hierbei jede einzelne $(8 \times 2)/(4 \times 1)$ -Phasengrenze der roten Zellen als Keim für die Rückkehr in den Grundzustand wirkt, spielt die Anzahl an Restgasatomen im Gegensatz zum Szenario einer vollständigen Anregung für τ_{rec} nur eine untergeordnete Rolle. Vielmehr wird τ_{rec} im wesentlichen durch die mittlere Länge $\langle L_{(4 \times 1)} \rangle$ der (4×1) -rekonstruierten Bereiche dominiert und ist unabhängig vom Filmalter. Im homogenen Anregungsszenario führt die partielle Transformation hingegen zu einer Oberfläche mit großen (4×1) -rekonstruierten Bereichen, deren mittlerer Flächeninhalt linear mit der Fluenz skaliert. Auf mikroskopischer Skala ist in diesem Modell die Anzahl an Phasengrenzen minimal, sodass die Rückkehr des Grundzustands neben der Anregungsdichte auch eine direkte Abhängigkeit vom mittleren Abstand der Adsorbate $\langle L_{\text{ad}} \rangle$ innerhalb einer atomaren Kette aufweist. In Abhängigkeit vom Filmalter t_{ad} lässt sich damit $\tau_{\text{rec}} \propto 1/t_{\text{ad}}$ formulieren.

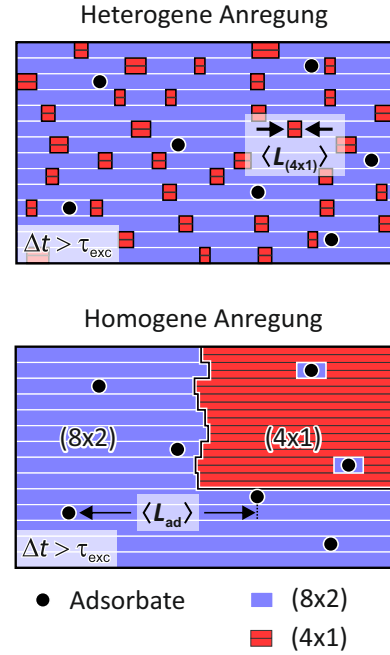


Abbildung 6.20.: Schematische Darstellung möglicher Modelle zur Oberflächenstruktur unmittelbar nach der optischen Anregung, d.h. zum Zeitpunkt $\Delta t > \tau_{\text{exc}}$.

In Abbildung 6.21 wurde die normierte Intensität des $\frac{3}{2}$ -Streaks (vgl. gelbe Pfeile im Inset) als Funktion der Verzögerungszeit mit alternierender Anregungsdichte zwischen 2.1 mJ/cm^2 (orange) und 1.1 mJ/cm^2 (lila) aufgetragen. Anhand der ebenfalls dargestellten Zeitachse lässt sich zeitliche Abfolge der vier aufeinanderfolgenden Messreihen nachvollziehen. Wie dargestellt, wird die Rückbildung des Grundzustands unmittelbar nach der Präparation (orange, Kreise) bei einer Fluenz von $\Phi \approx 2.1 \text{ mJ/cm}^2$ durch eine Zeitkonstante von $\tau_{\text{rec}} = (540 \pm 20) \text{ ps}$ beschrieben. Wird diese Messung 18 Minuten später wiederholt (orange, Dreiecke), so erfolgt der Phasenübergang mit $\tau_{\text{rec}} = (270 \pm 14) \text{ ps}$ nahezu doppelt so schnell. Eine äquivalente Abhängigkeit der Abregungszeitkonstanten vom Filmalter lässt sich indes für die partielle Anregung bei $\Phi \approx 1.1 \text{ mJ/cm}^2$ nicht beobachten. Obgleich die Zeitspanne zwischen der Messung bei 9 Minuten (lila, Kreise) und 28 Minuten (lila, Dreiecke) vergleichbar zu jenen Messungen bei voller Anregung ist, werden im Rahmen der Fehler mit $\tau_{\text{rec}} = (72 \pm 9) \text{ ps}$ (9 Min.) sowie $\tau_{\text{rec}} = (69 \pm 10) \text{ ps}$ (28 Min.) identische Zeitkonstanten beobachtet. Erwartungsgemäß zeigt sich damit, dass

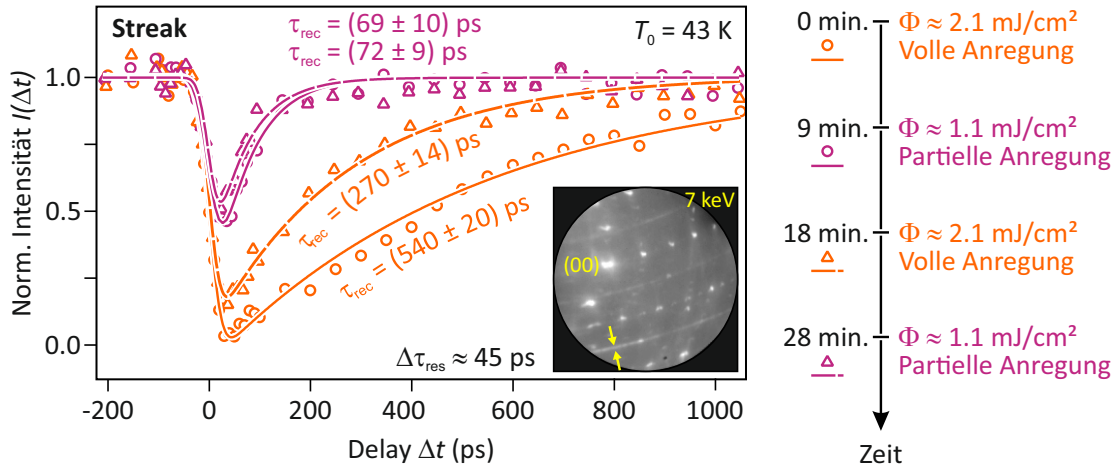


Abbildung 6.21.: Transiente Intensität eines $\frac{3}{2}$ -Streaks (s. gelbe Pfeile) bei einer Temperatur von $T_0 = 43$ K und einer Elektronenenergie von $E = 7$ keV. Zum Zeitpunkt der Datenaufnahme (2009) betrug die Zeitauflösung etwa $\tau_{\text{res}} \approx 45$ ps. Anhand des systematischen Wechsels zwischen voller (orange) und partieller (lila) Anregung und der jeweiligen Zeitkonstante für die Rückbildung des Grundzustands τ_{rec} lässt sich auf eine *heterogene* Anregung für Fluenzen $\Phi < 2$ mJ/cm² schließen. Im Vergleich zu Abb. 6.17 lassen sich die geringeren Zeitkonstanten durch einen deutlich höheren Druck im Bereich von 10^{-8} mbar innerhalb der Vakuumkammer während des Experiments erklären. (Die jeweiligen Messreihen wurden von P. Schneider im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgenommen.)

der $(4 \times 1) \rightarrow (8 \times 2)$ -Phasenübergang bei vollständiger Anregung der Oberfläche maßgeblich vom Alter des Films bestimmt wird und somit im wesentlichen durch verbleibende Bereiche der (8×2) -Rekonstruktion um Restgasatome getriggert wird. Bei partieller Anregung der Oberfläche erfolgt die Rückbildung des Grundzustands hingegen unabhängig vom Alter des Films bzw. der Dichte an Restgasatomen. Würde die optische Anregung zu großflächigen (4×1) -rekonstruierten Bereichen wie im Beispiel der homogenen Anregung in Abb. 6.20 führen, so wäre für die zeitliche Dynamik zurück zur hexagonalen Phase - neben den intrinsischen Phasengrenzen - eine direkte Abhängigkeit von der Adsorbatdichte innerhalb der (4×1) -Struktur zu erwarten. Dies steht im Gegensatz zum transienten Verhalten des Streaks als Funktion des Filmalters und der Fluenz in Abb. 6.21.

Obige Schlussfolgerung lässt sich mithilfe einer dezidierten Analyse des Reflexprofils unmittelbar nach der Anregung weiter bestärken. Dabei erlaubt die kinematische Näherung der Elektronenbeugung die quantitative Analyse eines spezifischen Reflexprofils zwecks Unterscheidung zwischen den o.g. Grenzfällen einer homogen und heterogen strukturierten Oberfläche. Im Rahmen dieser Näherung werden für idealisierte und wohlstrukturierte Oberflächen Beugungsreflexe erwartet, deren Breite ausschließlich durch die instrumentelle Auflösung bestimmt wird. Hingegen führt jede Abweichung von diesem Ideal im Rahmen einer geometrischen Verteilung innerhalb der Kohärenzlänge des Elek-

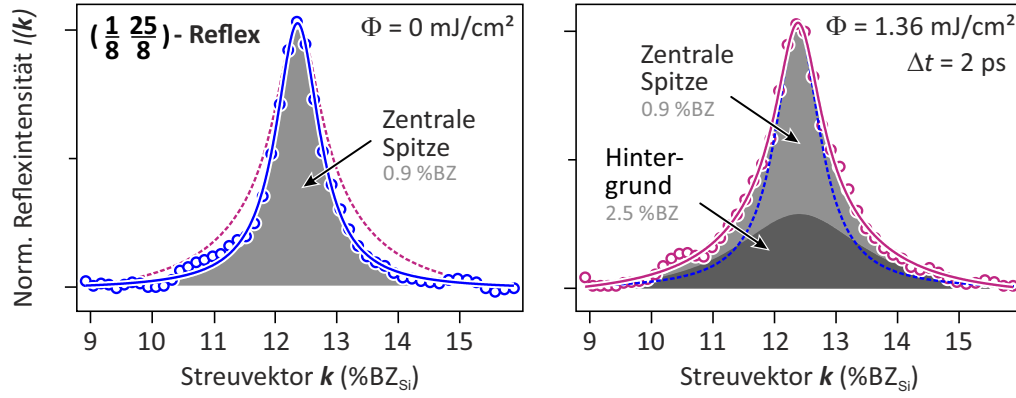


Abbildung 6.22.: Normierte Intensität des $(\frac{1}{8}, \frac{25}{8})$ -Reflexes als Funktion des Streuvektors k in %BZ_{Si} (Brillouin-Zone, $100\% \hat{=}$ Abstand zwischen zwei Hauptstrukturreflexen der Si(111)-Oberfläche). Links: Vor der Anregung (blau) wird die Intensität durch ein Lorentzprofil beschrieben. Die Halbwertsbreite beträgt (0.9 ± 0.1) %BZ. Rechts: Reflexprofil 2 ps nach der Anregung mit 1.36 mJ/cm^2 (lila). Das Profil wird nun durch die Linearkombination zweier Lorentzprofile beschrieben. Analog zum linken Teilbild hat die zentrale Spitze hierbei eine Halbwertsbreite von (0.9 ± 0.1) %BZ, während der zusätzliche diffuse Untergrund mit 2.5 %BZ deutlich verbreitert erscheint. Die jeweiligen Anteile wurden hell- und dunkelgrau unterlegt. Zwecks Vergleich zeigt jedes Teilbild außerdem das entsprechend andere Profil (gestrichelte Linie).

tronenstrahls zu einer Umverteilung von Intensität aus den scharfen Reflexen in einen diffusen, lorentzförmigen Untergrund [94,131]. Aus dem in Abb. 6.20 dargestellten Strukturmodell zur heterogenen Anregung ergibt sich somit das Beugungsbild als kohärente Überlagerung von Signalen sowohl der (8×2) - als auch der (4×1) -rekonstruierten Bereiche. Im Gegensatz dazu führt das Szenario einer homogenen Anregung zur inkohärenten Überlagerung von Beugungssignalen aufgrund der endlichen Kohärenzlänge des Elektronenstrahls. In beiden Fällen erlaubt die Betrachtung der jeweiligen relativen Intensitäten eine direkte Bestimmung des Flächenverhältnisses beider Phasen. Unabhängig davon muss die Halbwertsbreite des zentralen Beugungsreflexes aufgrund der langreichweitigen Ordnung der Oberfläche konstant bleiben. Indes erlaubt die Analyse des diffusen Untergrunds zwischen einer statistisch verteilten Transformation einzelner Einheitszellen oder der Ausbildung großer (4×1) -rekonstruierter Bereiche zu differenzieren. Ersterer Fall ist vergleichbar mit einer Oberfläche, die eine geometrische Verteilung von Stufen zwischen zwei diskreten Höhen aufweist und sich durch einen Anstieg des diffusen Beugungsanteils im Reflex ausdrückt. Abbildung 6.22 zeigt hierzu das normierte Linienprofil durch den $(\frac{1}{8}, \frac{25}{8})$ -Reflex sowohl vor (links, blau) als auch 2 ps nach der Anregung (rechts, lila) bei einer Fluenz von 1.36 mJ/cm^2 . Beide Profile wurden durch eine Linearkombination von zwei Lorentzfunktionen sowie einer linearen Funktion angefitet. Letztere approximiert den für RHEED charakteristischen anisotropen Untergrund (vgl. auch Abb. 2.6 b)) und wurde zwecks besserer Sichtbarkeit in identischer Weise von beiden Profilen abgezogen.

Ferner sei am Rande bemerkt, dass sowohl vor als auch nach der Anregung im Bereich $k \approx 10 - 11$ %BZ ein leichter Anstieg der Intensität zu beobachten ist. Dabei könnte es sich um die schwache Signatur einer Kikuchi-Linie handeln, welche an dieser Stelle keine weitere Beachtung findet. Vor der Anregung, d.h. bei $\Phi = 0$ mJ/cm² bzw. $\Delta t < 0$, ergab sich durch Anwendung des Anpassungsalgorithmus' die in blau dargestellte Kurve. Sie wird maßgeblich beschrieben durch eine dominierende Lorentzfunktion mit einer spezifischen Halbwertsbreite von (0.9 ± 0.1) %BZ und einer Amplitude von $A \approx 1$. Die zweite Lorentzfunktion lieferte lediglich einen vernachlässigbaren Anteil mit vergleichsweise hoher Halbwertsbreite und unwesentlicher Amplitude. Das Profil vor der Anregung kann daher hinreichend genau durch eine einfache Lorentzfunktion beschrieben werden. Für das rechte Teilbild bei $\Delta t = 2$ ps lieferte die numerische Anpassung hingegen zwei unterschiedliche Profile mit signifikanter Struktur. Für die zentrale Spitze des Reflexes ergab sich auch hier eine Halbwertsbreite von (0.9 ± 0.1) %BZ (hellgrau unterlegt), während das zweite Profil mit einer Halbwertsbreite von (2.5 ± 0.4) %BZ (dunkelgrau unterlegt) einem neu hinzugekommenen Anteil des diffusen Untergrunds zugeordnet werden kann. Um die zusätzliche Struktur des diffusen Untergrunds nach der optischen Anregung weiter zu verdeutlichen, wurde in beiden Profilen das jeweils andere Resultat unter Beibehaltung der farblichen Codierung (gestrichelt) eingefügt. Nach Lent *et al.* lässt sich anhand der Halbwertsbreite (FWHM) der diffusen Intensität für eine eindimensionale Oberfläche mit geometrischer Verteilung von Terrassen die mittlere Terrassenbreite $\bar{\Gamma}$ nach $\bar{\Gamma} = 4/\text{FWHM}$ berechnen [131]. Analog dazu lässt sich somit auch anhand des in Abb. 6.22 dargestellten Reflexprofils die mittlere Ausdehnung der (8×2) -rekonstruierten Bereiche $\langle L_{(8 \times 2)} \rangle$ über die Relation $100 \text{ %BZ} \cong 2\pi/3.33\text{\AA}$ zu

$$\langle L_{(8 \times 2)} \rangle = \frac{4}{(2.5 \pm 0.4) \text{ %BZ}} = (9 \pm 2) \text{ nm} \quad (6.9)$$

berechnen. Da bei einer Anregungsfluenz von 1.4 mJ/cm^2 etwa die Hälfte der Oberfläche angeregt wird (der offensichtliche Widerspruch zu Abb. 6.14 wird im nachfolgenden Kapitel aufgelöst), gilt außerdem $\langle L_{(8 \times 2)} \rangle \approx \langle L_{(4 \times 1)} \rangle$, wie in der nebenstehenden Abbildung 6.23 schematisch verdeutlicht wurde. Anhand der von Wall *et al.* publizierten Daten betreffend die Abregungszeitkonstante als Funktion des mittleren Abstands zwischen Adsorbaten $\langle L_{\text{ad}} \rangle$, lässt sich die Geschwindigkeit der (8×2) -Phasenfront zu $v_{(8 \times 2)} = (83 \pm 4) \text{ m/s}$ bestimmen. Zusammen mit der mittleren Ausdehnung der (4×1) -rekonstruierten Bereiche, erlaubt die transiente Reflexprofilanalyse daher

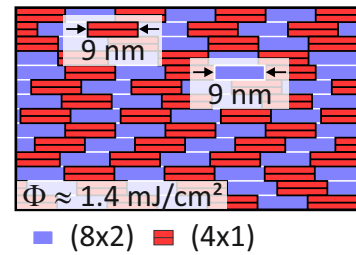


Abbildung 6.23.: Schematische Darstellung der Oberflächenmorphologie bei halber Transformation der Oberfläche.

die theoretische Approximation der Abregungszeitkonstante, wobei sich im betrachteten Beispiel bei halber Transformation der Oberfläche ein erwarteter Wert von

$$\tau_{\text{rec}} = \frac{\langle L_{\text{ad}} \rangle}{2} \cdot \frac{1}{v_{(8 \times 2)}} = (54 \pm 16) \text{ ps} \quad (6.10)$$

ergibt. In Abbildung 6.17 wurde bereits die normierte Intensität des $(\frac{1}{8} \frac{25}{8})$ -Reflexes als Funktion der Verzögerungszeit Δt für die zwei unterschiedliche Anregungsfluenzen von 6.3 mJ/cm^2 sowie 1.4 mJ/cm^2 gezeigt. In letzterem Falle, d.h. bei halber Transformation der Oberfläche, wurde hierbei durch eine exponentielle Näherung für die Rückbildung des Grundzustands eine Zeitkonstante von $\tau_{\text{rec}} = (75 \pm 10) \text{ ps}$ bestimmt. Im Rahmen des Fehlers ist dieser Wert identisch zu jenem aus Gleichung 6.10, welcher anhand der transienten Reflexprofilanalyse und dem Literaturwert der (8×2) -Phasenfront bestimmt wurde. Diese Übereinstimmung ist ein zusätzliches Indiz für das in Abb. 6.20 vorgestellte Szenario einer heterogenen Anregung.

Sowohl die adsorbatunabhängige Rückkehr in den Grundzustand als auch der signifikante Anstieg des diffusen Reflexuntergrunds zeigen somit einhellig, dass im Anregungsbereich von $\Phi < 2 \text{ mJ/cm}^2$ der $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang nur innerhalb kleiner, statistisch verteilter Bereiche erfolgt. Demnach erfahren einzelne Einheitszellen im Vergleich zu ihrer direkten Umgebung eine leicht höhere Anregung, welche dann zur lokalen Anhebung der (8×2) -Minima der PES mit anschließender struktureller Transformation führt. Konsequenterweise müsste sich demnach die Dichte an angeregten (4×1) -Einheitszellen mit der Fluenz ändern, während die mittlere Ausdehnung bis zur Schwellfluenz von 2 mJ/cm^2 weitestgehend konstant bleibt. Dies steht im Gegensatz zur vorigen Reflexprofilanalyse, nach der bei halber Anregung die Länge der (4×1) -Bereiche etwa 23 Einheitszellen beträgt. Der scheinbare Widerspruch lässt sich auflösen, indem die lokale Ausbildung der zig-zag Ketten von Keimen ausgeht. So könnte der Phasenübergang zunächst durch das statistische Umklappen einzelner Einheitszellen initiiert werden. An den $(4 \times 1)/(8 \times 2)$ -Phasengrenzen bildet sich daraufhin ein Metall-Isolator-Übergang aus, dessen Kontaktpotential als beschleunigende Kraft für angeregte Elektronen aus der unmittelbaren Umgebung in Richtung der (4×1) -Einheitszellen wirkt. So erfolgt die strukturelle Transformation sukzessiv, d.h. Einheitszelle für Einheitszelle, bis keine weiteren angeregten Elektronen bzw. Löcher zur Verfügung stehen. Für die Anregungszeitkonstante bedeutet dies, dass τ_{exc} neben der Änderung des Potentialgradienten der PES außerdem durch die Anzahl an initialen (4×1) -Keimen bestimmt wird, von denen sich die metastabile Phase mit einer bestimmten Geschwindigkeit ausbreitet. Dies steht - zumindest qualitativ - im Einklang zum generellen Verlauf von τ_{exc} als Funktion der Fluenz, wie Abb. 6.8 zeigt.

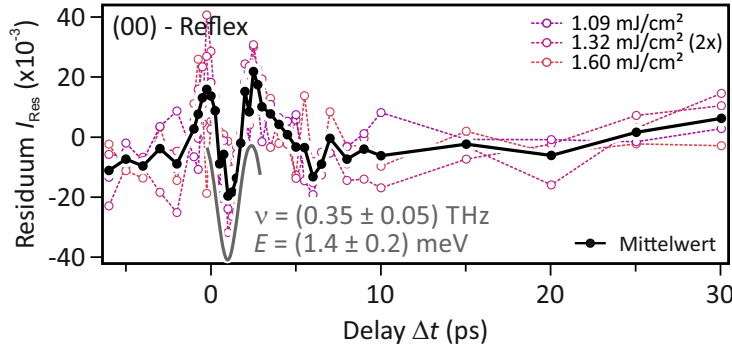


Abbildung 6.24.: Residuum der normierten Intensität des (00)-Reflexes nach Abzug der jeweiligen Fitfunktion aus Abb. 6.6 für Anregungsfluenszen von 1.09 mJ/cm^2 bis 1.60 mJ/cm^2 . Im Bereich $0 \leq \Delta t \leq 2.5 \text{ ps}$ wird eine deutliche oszillatorische Komponente für eine volle Periode beobachtet. Eine kosinusförmige Anpassung (grau) des Mittelwerts (schwarz) liefert hierzu eine Frequenz von $\nu \approx 0.35 \text{ THz}$. Die jeweiligen Frequenzen der einzelnen Messreihen wurden außerdem in Abb. 6.24 (rechts) aufgetragen.

Analyse des Residuums

Im vorigen Unterkapitel 6.3.2 zeigte sich anhand von Abb. 6.18, dass eine kohärente Bewegung der Indiumatome nach Durchlaufen des Phasenübergangs oberhalb der Schwellfluens $\Phi_c = 2 \text{ mJ/cm}^2$ augenscheinlich nicht beobachtet wird. Begründet wurde dies durch signifikante Änderungen der vibronischen Eigenschaften, welche zu einer raschen Dephasierung der atomaren Bewegungen führen müssen. Vollzieht sich der Phasenübergang hingegen nur partiell über die Oberfläche, und bewirkt die elektronische Anregung außerdem eine horizontale Verschiebung der Grundzustandsminima von $q_0 \rightarrow q'$, so sollte dies im Formalismus der DECP in den verbleibenden Bereichen der hexagonalen Phase zur Anregung kohärenter Moden der Oberflächenatome führen. Eine derartige displazive Anregung wurde in Abb. 6.19 durch eine Schwingung des Systems (lila Kreise) im (8×2) -Potentialminimum bei $q \neq 0$ schematisch angedeutet. Abbildung 6.24 zeigt hierzu das Residuum der transienten Intensität des (00)-Reflexes und der doppelexponentiellen Anpassungsfunktion für drei Anregungsfluenszen von 1.09 mJ/cm^2 , 1.32 mJ/cm^2 sowie 1.60 mJ/cm^2 . Wenige Pikosekunden nach der Anregung zeigt sich hier für alle untersuchten Fluenszen eine signifikante Struktur, während für $\Delta t < 0 \text{ ps}$ sowie $\Delta t \gtrsim 3 \text{ ps}$ ein Wert von $I_{\text{Res}} \approx 0$ beobachtet wird. Die beobachtbare Schwingung lässt sich mithilfe einer Kosinusfunktion nach $I_{\text{Res}}(\Delta t) \propto \cos(\nu \cdot \Delta t + \varphi)$ im Intervall von 0 ps bis 2.5 ps mit einer Frequenz ν bzw. Energie E von

$$\begin{aligned} \nu &= (0.35 \pm 0.05) \text{ THz} \\ E &= h\nu = (1.4 \pm 0.2) \text{ meV} . \end{aligned} \tag{6.11}$$

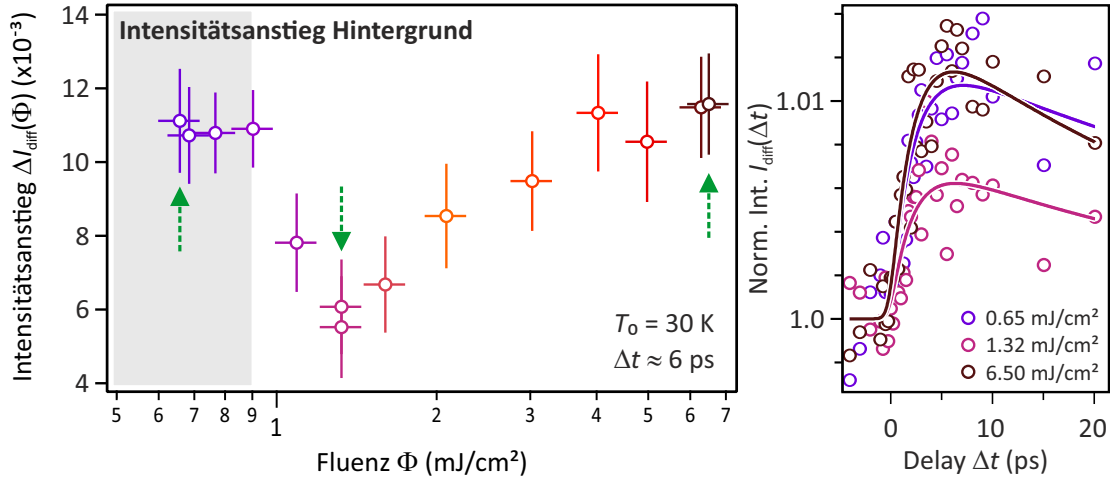


Abbildung 6.25.: Links: Normierter Intensitätsanstieg des diffusen Untergrunds $\Delta I_{\text{diff}}(\Phi)$ als Funktion der Fluenz Φ . Für $\Phi \leq 0.9$ mJ/cm² wird hierbei ein fluenzunabhängiger Anstieg von etwa 1.1% beobachtet, während dieser bei höheren Anregungsdichten abfällt um daraufhin wieder auf etwa 1.1% anzusteigen. Letzteres lässt sich durch die Erhöhung der transienten Temperatur als thermisch diffuse Streuung erklären. Rechts: Transiente normierte Intensität des diffusen Untergrunds $I_{\text{diff}}(\Delta t)$ als Funktion der Verzögerungszeit Δt für drei ausgesuchte Fluenzen aus dem linken Teilbild (grüne Pfeile). Die Dynamik des Hintergrunds wurde hierbei durch Mittelung über verschiedene Positionen im Beugungsbild bestimmt, an denen weder Reflexe noch Streaks zu erwarten waren. Der Absolutwert des Intensitätsanstiegs ist daher in obigen Graphen von untergeordnetem Interesse.

hinreichend genau beschreiben (vgl. graue Kurve). Nach einer vollen Periode ist die Oszillation im Residuum dann sichtbar abgeklungen. Eine statistisch signifikante Abweichung der Resultate der Einzelmessreihen vom Mittelwert konnte hierbei weder für die Amplitude noch Frequenz (vgl. hierzu Abb. 6.27, rechts) beobachtet werden. Die Frequenzen der Hexagon-Rotationsmode sowie der Schermode im thermodynamischen Gleichgewicht liegen bei $T = 50$ K nach Gln. 6.2 und 6.3 bei $\nu_{\text{Hex}}^{\text{exp}} = (0.9 \pm 0.1)$ THz bzw. $\nu_{\text{Scher}}^{\text{exp}} = (0.7 \pm 0.1)$ THz und damit deutlich unterhalb der hier beobachteten. Aufgrund dieser deutlichen Disparität kann davon ausgegangen werden, dass die oszillatorische Komponente in Abb. 6.24 nicht durch eine kohärente Bewegung der Atome entsprechend der zwei oben genannten Moden hervorgerufen wird. Dies muss nicht zwangsläufig bedeuten, dass eine entsprechende Bewegung nicht erfolgt, sondern lediglich außerhalb der experimentellen Auflösung liegt. Da eine identische Schwingung auch für Anregungsfluenzen von $\Phi \leq 0.9$ mJ/cm² beobachtet werden konnte, wird eine mögliche Erklärung im nächsten Unterkapitel vorgestellt.

6.3.4. C. Dynamik bei niedrigen Fluenzen

Während in den beiden vorangegangenen Unterkapiteln 6.3.2 und 6.3.3 die transiente Dynamik bei voller bzw. partieller Transformation der Oberfläche diskutiert wurde, wer-

den in diesem Unterkapitel die experimentellen Resultate und deren Interpretation für Anregungsfluens von $\Phi \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ vorgestellt. Die Abgrenzung zum vorigen Kapitel begründet sich hierbei im wesentlichen anhand der bereits vorgestellten Dynamik der Anregungszeitkonstanten τ_{exc} in Abb. 6.8, des transienten Debye-Waller Verhaltens in Abb. 6.10 bzw. 6.11 sowie der fluenzabhängigen normierten Intensität der Viertel-Reflexe bei $\Delta t = 2 \text{ ps}$ in Abb. 6.15. Hierbei zeigte sich, dass τ_{exc} bei niedrigen Fluens einen nahezu konstanten Wert aufweist, wobei sich durch Mittelung über alle Reflexe ein Wert von $\tau_{\text{exc}} = (1.9 \pm 0.2) \text{ ps}$ ergibt. Demgegenüber lässt sich für höhere Anregungsdichten eine deutliche Abnahme der Anregungszeitkonstanten feststellen, welche mit einem signifikanten Anstieg der transienten Temperatur ΔT einher geht. Indes konnte keinerlei Signatur des Debye-Waller Effekts für Anregungsfluens von $\Phi \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ in der transienten Intensität der Reflexe nachgewiesen werden. Demgegenüber steht der (quasi-)lineare Einbruch der charakteristischen Signaturen des Grundzustands bei 2 ps mit der Fluenz in Abbildung 6.14, wohingegen die normierten Intensitäten aller Viertel-Reflexe ein differenziertes Verhalten zeigen (vgl. Abb. 6.15). In Abhängigkeit von der Streubedingung und Wahl des Reflexes wurde dabei im Bereich niedriger Anregungsdichten entweder überhaupt kein Anstieg oder - im Vergleich zu höheren Fluens - ein deutlich geringerer Anstieg der transienten Intensität beobachtet. Da jedoch im Rahmen der kinematischen Näherung die integrale Intensität innerhalb des Beugungsbild erhalten bleiben muss, d.h. $\int_{\mathbf{k}} d\mathbf{k} I(\mathbf{k}) \stackrel{!}{=} \text{konst.}$, sollte demnach für $\Phi < 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ ein Anstieg des diffusen Untergrunds beobachtet werden. Hierzu zeigt Abb. 6.25 den normierten Intensitätsanstieg des diffusen Untergrunds $\Delta I_{\text{diff}}(\Phi)$ als Funktion der Fluenz bei $\Delta t \approx 6 \text{ ps}$ (links), sowie zwecks Vergleich drei ausgewählte transiente Intensitäten $I_{\text{diff}}(\Delta t)$ bei unterschiedlichen Anregungsdichten von 0.65, 1.32 sowie 6.50 mJ/cm^2 . Als Hintergrund wurden hierbei Bereiche innerhalb des Beugungsbildes definiert, an denen weder Streaks noch Reflexe vorhanden waren. Zwecks besserer Statistik wurde über diese Bereiche dann der arithmetische Mittelwert bestimmt, sodass der Absolutwert des Intensitätsanstiegs keinem spezifischen Impulsübertrag zugeordnet werden kann. Der Maximalwert der transienten Intensität ergab sich dann anhand einer biexponentiellen Anpassungsfunktion nach Gleichung 5.2, wobei zur Minimierung der freien Parameter die Zeitauflösung mit $\Delta\tau_{\text{res}} \approx 1.2 \text{ ps}$ festgehalten wurde. Anhand von $\Delta I_{\text{diff}}(\Phi)$ lässt sich auch hier erneut ein unterschiedliches Verhalten der Beugungsintensität für niedrige sowie hohe Anregungsdichten feststellen. Für $\Phi \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ beträgt der Maximalwert der diffusen Intensität fluenzunabhängig etwa 1.1%. Bei Erhöhung der Fluenz nimmt dieser dann sprunghaft ab und steigt ab etwa 1.3 mJ/cm^2 erneut auf ein Maximum von ungefähr 1.1% bei 6.5 mJ/cm^2 . Anhand des rechten Teilbilds von Abb. 6.25 lässt sich zunächst ein evtl. Artefakt der numerischen Anpassung infolge statistisch unzureichender Datenlage kategorisch ausschließen. Ferner spiegelt die Steigung des diffusen Untergrunds für $\Phi \geq 1.3 \text{ mJ/cm}^2$ hierbei gemäß des Debye-Waller Effekts die Erhö-

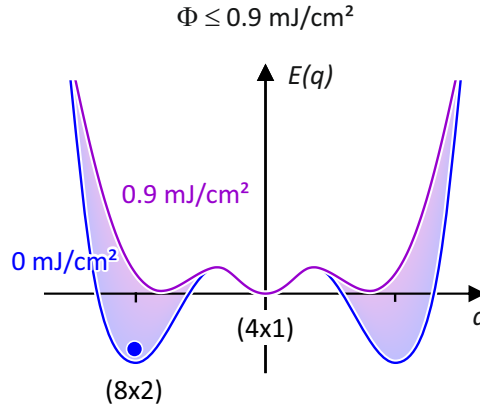


Abbildung 6.26.: Schematische Darstellung der PES des optisch angeregten Si(111)(8×2)-In-Systems für Fluenzen von $\Phi_c \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$. In diesem Bereich erfolgt kein strukturelle Phasenübergang, sodass die Minima der (8×2)-rekonstruierten Phase auf der $E(q)$ -Achse unterhalb jenem der (4×1)-Phase liegen.

lung der transienten Adsorbattemperatur ΔT wider. Das Verhalten von $\Delta I_{\text{diff}}(\Phi)$ für geringere Fluenzen ist hingegen konsistent mit dem Intensitätsverlust der Achtel-Reflexe einerseits und der weitgehend konstanten Intensität der Viertel-Reflexe andererseits. Zusammenfassend deuten die experimentellen Befunde somit daraufhin, dass im Bereich $\Phi \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ keine strukturelle Transformation der Oberfläche erfolgt, da hierbei der Intensitätsverlust der Achtel-Reflexe in konsistenter Weise durch einen Intensitätsgewinn der Viertel-Reflexe kompensiert werden müsste. In Analogie zu den vorigen Unterkapiteln müssten sich demnach die Minima der photoangeregten Potentialkurve der (8×2)-Phase nach wie vor energetisch unterhalb der (4×1)-Rekonstruktion befinden, wie es anhand Abb. 6.26 schematisch dargestellt wurde.

Der (zunächst) atypische Anstieg des diffusen Untergrunds im Bereich geringer Fluenzen deutet *ad hoc* auf eine grundlegend andere Art der Anregung hin. Die bisherige Diskussion der Messergebnisse basierte fundamental auf der Vorstellung, dass die analysierten Beugungsbilder ausschließlich die periodische Anordnung der Oberflächenatome widerspiegeln. Im Rahmen der adiabatischen Näherung ist diese Annahme sicher gut zu begründen, da hierbei Elektronen- und Gittersystem stark miteinander gekoppelt sind und eine Änderung der jeweiligen Umgebungseigenschaften zu einer instantanen Reaktion führen. Dennoch bleibt hierbei zu bemerken, dass die eigentliche Beugung der Elektronen für Energien im Bereich $< \text{MeV}$ aufgrund ihrer starken Wechselwirkungen vorwiegend an elektronischen Strukturen stattfindet und Beugungsbilder daher nicht unmittelbar und/oder ausschließlich die Position der Kerne widerspiegeln. Neben der periodischen Konfiguration der In-Atome kann im vorliegenden Fall somit ein entsprechender Beitrag der Ladungsdichtewelle des Grundzustands am Beugungsbild nicht ausgeschlossen werden. Ist diese kommensurabel zum Gitter, so müssten sich die Beugungsanteile sowohl der atomaren Konfiguration der Oberfläche als auch der Periodizität

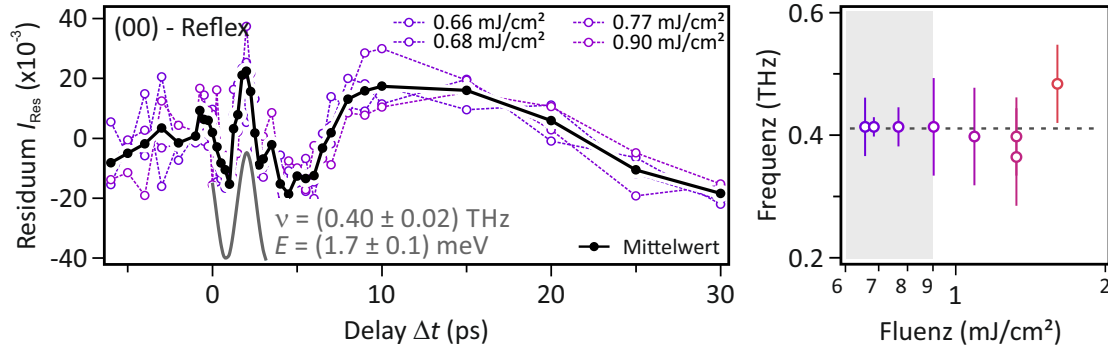


Abbildung 6.27.: Links: Residuum der transienten Intensität des (00)-Reflexes und der entsprechenden Fitfunktion für vier unterschiedliche Fluenzen mit $\Phi \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$. Analog zu den Residuen bei höheren Fluenzen wurde auch hier wieder der Mittelwert über alle Fluenzen dargestellt (schwarz) und im Bereich 0-2.5 ps mithilfe einer Kosinusfunktion angenähert. Hieraus ergab sich eine Frequenz von $\nu = (0.40 \pm 0.02) \text{ THz}$. Rechts: Ermittelte Frequenz aller Einzelmessreihen als Funktion der Fluenz bis $\Phi = 1.60 \text{ mJ/cm}^2$. Hierbei wird deutlich, dass ν im Rahmen des Fehlers weitestgehend unabhängig von Φ ist.

der Ladungsdichte in sämtlichen Achtel-Reflexen und Streaks kohärent überlagern. Deren jeweiliges Verhältnis wird dann neben den individuellen Streufaktoren natürlich auch durch die Amplitude der CDW vorgegeben. Demnach erfolgt für $\Phi \leq 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ keine strukturelle Transformation der Oberfläche¹. Vielmehr könnte die optische Anregung des elektronischen Subsystems zu einer Verringerung der Amplitude der Ladungsdichtewelle führen. Konsequenterweise würde damit der Beugungsanteil der CDW in allen Reflexen sinken, was insbesondere in den intensitätsschwachen Achtel-Reflexen und Streaks beobachtet werden kann und was mit einem Anstieg des diffusen Untergrunds einhergeht. Eine Verminderung der CDW-Amplitude würde sich ausserdem in einer Bewegung der In-Atome in Richtung ihrer Position in der Hochtemperaturphase ausdrücken. Da sich die atomaren Gleichgewichtspositionen der beiden Phasen nur um wenige zehntel Ångström voneinander unterscheiden [71], hätte diese Kernbewegung auf die ohnehin intensitätsstarken 4tel-Reflexe nur einen geringfügigen Einfluss, im Gegensatz zu den 8tel-Reflexen und Streaks, deren Ursprung sich ja gerade aus dieser leichten Änderung der Gleichgewichtspositionen ergibt.

Analyse des Residuums

Ebenso wie im vorigen Kapitel 6.3.3 wird auch bei niedrigen Anregungsdichten im Residuum der normierten Intensität des (00)-Reflexes und der entsprechenden Anpassungsfunktion für $\Delta t > 0 \text{ ps}$ eine Schwingung über eine volle Periode beobachtet, wie Abb. 6.27

¹Natürlich kann auch bei geringen Fluenzen die strukturelle Transformation einzelner statistisch verteilter Einheitszellen nicht gänzlich ausgeschlossen werden, was den leichten Anstieg der Viertel-Reflexe erklären könnte. Fraglich ist indes, ob die Dichte an absorbierten Photonen zur sukzessiven Ausbildung von größeren Bereichen mit zig-zag Kettenstruktur ausreicht, wie es in Kap. 6.3.3 beschrieben wurde.

(links) zeigt. Auch hierbei wurden erneut die experimentellen Daten im Bereich zwischen 0 ps und 2.5 ps mithilfe einer Kosinusfunktion angenähert. Auch wenn der Mittelwert der Daten (schwarze Kurve) hierbei eine im Vergleich zu Anregungsdichten von $\Phi > 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ leicht höhere Frequenz von $\nu = (0.40 \pm 0.02) \text{ THz}$ aufweist, zeigen die einzelnen Messreihen im Rahmen der Fehler bis $\Phi = 1.60 \text{ mJ/cm}^2$ ein identisches, d.h. konstantes Verhalten sowohl für die Amplitude als auch Frequenz. Letzteres wurde im rechten Abbildungsteil verdeutlicht. Trotz des übereinstimmenden Verhaltens von $I_{\text{Res}}(\Delta t)$ ober- und unterhalb von 0.9 mJ/cm^2 unmittelbar nach der Anregung, zeigt ein direkter Vergleich von Abb. 6.24 und 6.27 für Verzögerungszeiten von $\Delta t > 5 \text{ ps}$ systematische Abweichungen zwischen dem tatsächlichem transienten Intensitätsverlauf und der (mono-)exponentiellen Annäherung durch die Funktion aus Gleichung 5.2 im niedrigen Anregungsbereich. Dies könnte als weiterer Hinweis für einen unterschiedlichen Anregungsmechanismus gewertet werden. Im Kontext obiger Überlegungen zur elastischen Beugung an der periodisch modulierten Ladungsdichte ließe sich damit auch die in Kapitel 6.3.3 beschriebene Oszillation im Residuum als Anregung einer der zwei intrinsischen, kollektiven Moden der Ladungsdichtewelle erklären. Diese werden auch typischerweise als *phason* und *amplitudon* bezeichnet, wobei letztere als Raman-aktiv gilt [74, 129, 215] und sich durch ein oszillatorisches Verhalten der CDW-Amplitude ausdrückt [74]. Die Idee zur Anregung der Amplituden-Mode könnte auch die scheinbare Nichtexistenz oszillatorischer Komponenten im Residuum bei voller Anregung der Oberfläche in Abb. 6.18 erklären, da hier von einer vollständigen Unterdrückung der CDW ausgegangen werden kann. Dennoch bleibt kritisch anzumerken, dass zumindest die Amplitude der kollektiven Mode mit der Anregungsdichte skalieren sollte, wie es z.B. von Porer *et al.* in $1T\text{-TiSe}_2$ beobachtet wurde [171]. Ebenso bleibt unklar, warum die Schwingung im Residuum nur für eine volle Periode auftritt und danach vollständig unterdrückt wird. Würde sie infolge eines dominanten Kopplungsterms zum Gitter rasch abklingen, so sollte sich dies in einem Anstieg der transienten Temperatur der In-Monolage ausdrücken, was jedoch nicht beobachtet wurde.

7. Zusammenfassung und abschließende Bemerkung

Die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung struktureller Parameter einer Oberfläche nach ultrakurzer Anregung erfordert eine experimentelle Methode die mindestens zwei fundamentalen Ansprüchen genügt: sie muss zum einen die notwendige Oberflächensensitivität, sowie zum anderen eine hinreichend hohe Zeitauflösung aufweisen. In dieser Dissertation wurde das zeitaufgelöste RHEED-Experiment zur Untersuchung eines optisch induzierten Phasenübergangs auf einer Si(111)-Oberfläche verwendet. Die notwendige Oberflächensensitivität wird dabei durch die Verwendung von Elektronen als Sonde unter streifendem Einfall gewährleistet. Die zusätzliche Implementierung dieser etablierten Messmethode in einen konventionellen Pump-Probe-Aufbau erweitert ferner die Möglichkeit einer Strukturanalyse in der Zeitdomäne. Insbesondere durch den streifenden Einfall der Elektronen ergibt sich jedoch durch den Effekt des velocity-mismatch eine Limitierung der experimentellen Zeitauflösung. Kurz nach der technischen Realisierung des zeitaufgelösten RHEED-Aufbaus durch A. Janzen betrug die Zeitauflösung daher etwa 60 ps, konnte jedoch durch Verringerung der Probenbreite auf etwa 40 ps reduziert werden [98]. Der velocity-mismatch Effekt lässt sich jedoch gänzlich eliminieren, wenn durch Schrägstellung der anregenden Laserpulsfront die Dauer der Anregung auf die Dauer der Abfrage künstlich gestreckt wird. Das zeitaufgelöste RHEED-Experiment wurde daher im Rahmen der Dissertation von C. Streubühr um einen Aufbau zur Verkipfung der Laserpulsfront erweitert. Der notwendige Verkipfungswinkel beträgt dabei ungefähr 71° relativ zur Oberflächennormalen, wenn die Probenabfrage durch Elektronen mit einer Energie von 30 keV erfolgt. Nach mechanischer Installation aller optischen Komponenten konnte die Zeitauflösung so auf einen Wert von etwa 2 ps erhöht werden [205]. Durch die zwingend notwendige Justage besagter optischer Komponenten konnte schließlich in dieser Dissertation die Zeitauflösung weitergehend auf einen Wert reduziert werden, bei dem die zeitliche Breite des abfragenden Elektronenpulses den limitierenden Faktor darstellt, d.h. auf etwa 800-1200 fs. Durch Reduzierung der Elektronenzahl auf einen Wert von wenigen hundert Elektronen pro Puls wurde so schließlich das unterste, experimentell zugängliche Limit des zeitaufgelösten RHEED-Experiments von etwa 330 fs erreicht. Dies ermöglichte im Weiteren die Untersuchung der strukturellen Transformationen einer Indium-rekonstruierten Silizium(111)-Oberfläche als Reaktion auf eine impulsive optische Anregung.

Bei kontrollierter Adsorption von Indium auf eine atomar saubere Si(111)(7×7) - Oberfläche lässt sich unter Ultrahochvakuum-Bedingungen bei Temperaturen von $T > 450^\circ\text{C}$ und Bedeckungen unterhalb einer Monolage die Ausbildung einer strukturierten Phase mit (4×1) -rekonstruierter Oberflächeneinheitszelle beobachten. Hierbei ordnen sich die In-Atome auf der Oberfläche in fortlaufender zig-zag-förmiger Struktur an, wobei eine ausgeprägte Anisotropie in der elektronischen Leitfähigkeit diese atomaren Ketten als (quasi-)eindimensionales Metall klassifiziert. Bei Kühlung unterhalb einer kritischen Temperatur von $T_c \lesssim 130\text{ K}$ wird für diese Phase ein struktureller Phasenübergang zu einer (8×2) -Rekonstruktion beobachtet, bei der sich die Atome in Form von Hexagonen anordnen. Diese hexagonale Phase bezeichnet den Grundzustand des Systems und ist das Resultat einer Singularität in der elektrischen Suszeptibilität. Durch hinreichend starke Elektron-Phonon Kopplung öffnet sich infolge der charakteristischen Periodizitätsverdopplung hierbei in der elektronischen Bandstruktur eine Bandlücke der Größe $E_g \approx 100\text{ meV}$. Dieser isolierende Zustand ist geprägt durch die Ausbildung einer modulierten Ladungsdichte in Richtung der Ketten, wodurch das System eindeutig als Charge-Density-Wave im Kontext korrelierter Materialien klassifiziert wird. Der Si(111)(8 × 2) ↔ (4 × 1)-In-Phasenübergang ist reversibel, findet aufgrund einer Energiebarriere zwischen beiden Phasen jedoch je nach Richtung bei unterschiedlichen Temperaturen statt: der Metall-Isolator-Übergang ist damit als Phasenübergang 1. Ordnung in der klassischen Landautheorie einzuordnen.

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Reaktion und Dynamik des Si(111)(8 × 2)-In Grundzustands auf eine ultrakurze optische Anregung mit fs-Laserpuls in der Zeitdomäne. Die Oberflächen wurden hierzu zunächst *in-situ* via Molekularstrahlepitaxie unter Ultrahochvakuumbedingungen präpariert und anschließend auf eine Temperatur von $T_0 = 30\text{ K}$ (d.h. etwa 100 K unterhalb der Phasenübergangstemperatur T_c) gekühlt. Die Untersuchungen fanden dabei mithilfe des tr-RHEED-Experiments statt, bei dem die Probe durch 800 nm-Laserpulse mit einer zeitlichen Breite von 120 fs angeregt wird, während die zeitversetzte Abfrage der Oberflächenstruktur durch Beugung ultrakurzer Elektronenpulse in streifendem Einfall erfolgt.

Generell konnten unmittelbar nach der optischen Anregung der Tieftemperaturphase innerhalb des Beugungsbildes zwei gegenläufige Effekte beobachtet werden: während die charakteristischen Beugungssignaturen des Grundzustands, d.h. 8fach-Reflexe sowie Streaks, vollständig verschwanden, nahm die transiente Intensität der 4x-Reflexe mehrheitlich zu. Hieraus ließ sich zunächst auf eine strukturelle Änderung der Oberflächeneinheitszelle von $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ schließen, da ein Debye-Waller-artiges Verhalten einen Intensitätsverlust in allen Beugungsreflexen zur Folge hätte. Ein vollständiges Verschwinden der Grundzustandssignaturen wurde für alle Anregungsfluenzen oberhalb von 2 mJ/cm^2 beobachtet, sodass diese Fluenz eine Grenze markiert, ab der die strukturelle

Transformation über die gesamte Oberfläche erfolgt. Unterhalb von 2 mJ/cm^2 skalierte der Intensitätseinbruch linear mit der Fluenz. In diesem Regime findet demnach nur eine statistisch verteilte Transformation einzelner Einheitszellen statt. Das gegenläufige Verhalten der Reflexintensitäten nach der optischen Anregung bei Temperaturen weit unterhalb von T_c konnte auch schon in der Dissertation von S. Wall (geb. Möllenbeck) über die Relaxationsdynamik der angeregten Oberfläche lange nach der optischen Anregung beobachtet werden [146]. Mithilfe von DFT-Rechnungen von S. Wippermann zeigte sich hierbei, dass eine ultrakurze optische Anregung das System in einen metastabilen, unterkühlten (4×1) -rekonstruierten Zustand treibt, der aufgrund einer Energiebarriere von etwa 40 meV für lange Zeit erhalten bleibt [221]. Für eine saubere Oberfläche bezeichnet das Adverb lange dabei eine Zeitkonstante von einigen ns. Hingegen konnten die Mechanismen, die das System in ebenjenen Zustand überführen, aufgrund einer zu geringen Zeitauflösung von etwa 40 ps von S. Wall nicht aufgeklärt werden.

Durch Erhöhung der Zeitauflösung des experimentellen Aufbaus in den sub-ps Bereich konnte in der vorliegenden Dissertation erstmals der strukturelle $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang sowie die zugrunde liegenden Mechanismen sequentiell analysiert werden. Bei einer Fluenz von 6.7 mJ/cm^2 zeigte sich hierbei anhand der transienten Intensität der $8x$ -Reflexe sowie des (00) -Reflexes, dass der optisch induzierte Phasenübergang durch eine Zeitkonstante von 350 fs beschrieben wird. Gleiches konnte auch für die ansteigende Intensität der $4x$ -Reflexe beobachtet werden, obgleich deren Intensität durch die Signatur eines zweiten Prozesses überlagert war. Dieser wurde beschrieben durch eine temporäre Abnahme der Intensität auf einer Zeitskala von 2.2 ps , deren nachfolgende Rückbildung mit einer Zeitkonstante von etwa 30 ps erfolgte. Eine weitere Analyse des thermisch diffusen Untergrunds offenbarte hierbei eine identische transiente Dynamik, ebenso wie Experimente zum ultraschnellen Aufheizen der (4×1) -Phase oberhalb der Phasenübergangstemperatur, d.h. bei $T > T_c$. So konnte abschließend gefolgert werden, dass die zusätzliche Signatur in der transienten Intensität der $4x$ -Reflexe durch den Debye-Waller Effekt infolge einer Erhöhung der Adsorbattemperatur um etwa $\Delta T \approx 80 \text{ K}$ bei 6.7 mJ/cm^2 bedingt ist. Die Temperatur der In-Monolage erreichte demnach 6 ps nach der Anregung ihr Maximum bei etwa 110 K und lag damit etwa 20 K unterhalb von T_c . Da der Prozess des Aufheizens zusätzlich deutlich verlangsamt gegenüber der strukturellen Transformation der Oberfläche erfolgt, konnte eine Erhöhung der Gitterentropie als autonome treibende Kraft ausgeschlossen werden. Stattdessen wird der Übergang von der hexagonalen Phase zu den zig-zig-Ketten alleinig durch die Erhöhung der elektronischen Entropie über Anregung des elektronischen Subsystems initiiert. In diesem Szenario, welches sein Analogon in der displaziven Anregung der A_{1g} -Mode in Bismuth findet, führt die Entvölkerung elektronischer Zustände an der Bandlücke zu einer Aufhebung der durch den Peierls-Effekt hervorgerufenen Energieminimierungsprozessen im elektronischen System, deren Resultat die Periodizitätsverdopplung ist. Als Folge ändert

7. Zusammenfassung und abschließende Bemerkung

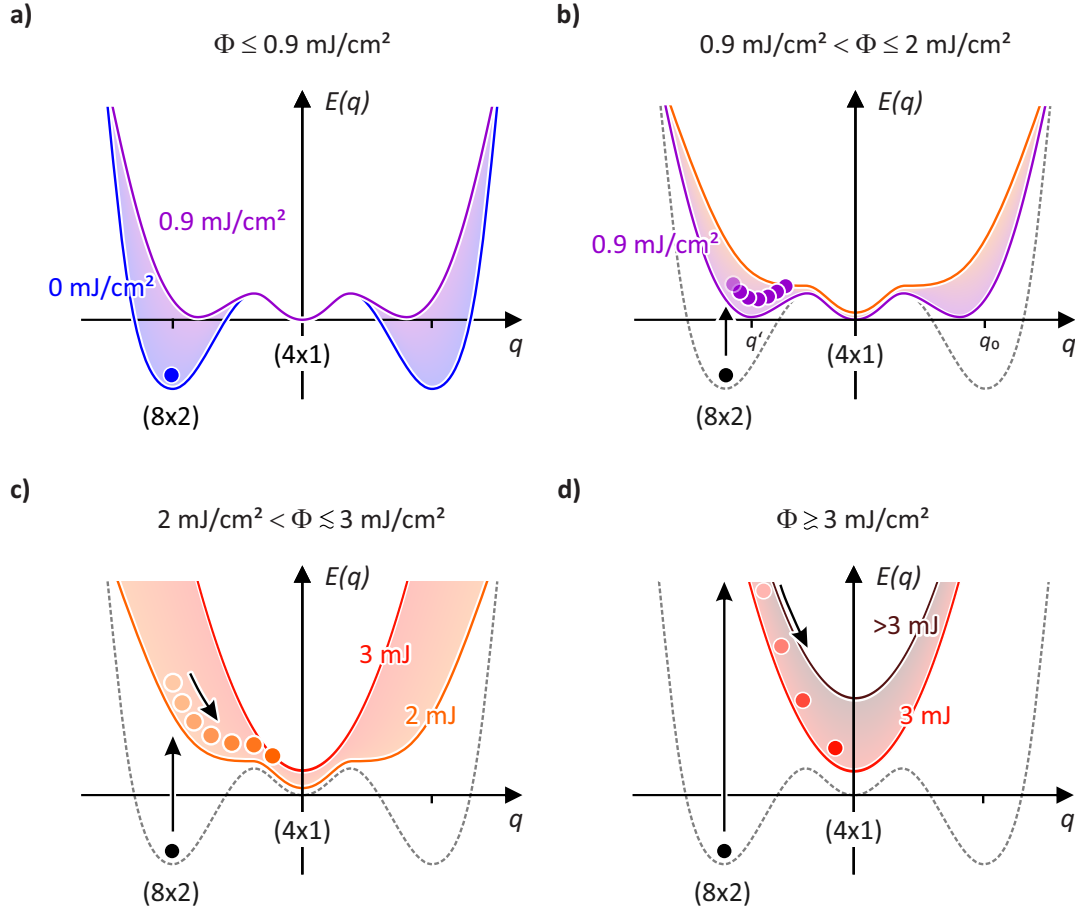


Abbildung 7.1.: Zusammenfassung der PES für unterschiedliche Anregungsregime. a) Unterhalb von 0.9 mJ/cm^2 erfolgt keine strukturelle Transformation, da die Minima der (8×2) -Phase energetisch stets unterhalb jener der (4×1) -Phase sind. b) Zwischen 0.9 mJ/cm^2 bis 2 mJ/cm^2 erfolgt der strukturelle $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang partiell. c) Oberhalb von 2 mJ/cm^2 erfolgt der Phasenübergang über die gesamte Oberfläche, da stets $E(q \neq 0) > E(0)$. Die Dauer der Transformation ist hierbei vom Gradienten der PES abhängig. d) Ab 3 mJ/cm^2 sättigt die Anregungszeitkonstante: der Gradient der PES bleibt konstant, die Erhöhung der Fluenz äußert sich nunmehr in einer vertikalen Verschiebung der PES. Eine Anregung derselben erfolgt im weiteren Verlauf zu einer transienten Erhöhung der Temperatur der (4×1) -Phase.

sich die Potentialkurve des Systems, welches sich kurz nach der Anregung nicht länger in einem stabilen (8×2) -Minimum befindet, sondern auf der Flanke einer transienten Potentialkurve, deren einziges Minimum durch die zig-zag-förmige Anordnung der Indiumatome gegeben ist. Damit folgt das System mit einer beschleunigten Bewegung von der hexagonalen Anordnung in die (4×1) -Rekonstruktion. Die kooperative Bewegung der Atome wird hierbei durch die Kombination einer Hexagon-Rotationsmode sowie einer Soft-Schermode beschrieben, deren experimentell bestimmte Periodendauern nahe des thermischen Gleichgewichts im Einklang zu der hier gemessenen Phasenübergangsdauer

von $\tau_{\text{exc}} = 350$ fs stehen.

Bei Verringerung der Anregungsfluenz konnte beobachtet werden, dass die Phasenübergangsdauer bis zu einer Fluenz von etwa 3 mJ/cm^2 einen konstanten Wert annimmt, während eine weitere Reduzierung für $\Phi < 3 \text{ mJ/cm}^2$ zu einem exponentiellen Anstieg von τ_{exc} führt. Ab einer spezifischen Fluenz von $\Phi = 0.9 \text{ mJ/cm}^2$ endet dann die exponentielle Zunahme und τ_{exc} nimmt im Grenzfall niedriger Fluenzen erneut einen konstanten Wert von etwa 1.9 ps an. Die Abnahme der Anregungszeit mit steigender Anregungsdichte kann hierbei durch eine inkrementelle Änderung der potentiellen Energie als Funktion der durch den Laser erzeugten Elektron-Loch-Paare erklärt werden: der Gradient der Potentialkurve muss letztlich abhängig von der Anzahl angeregter Elektronen über die Bandlücke sein. Diese scheinbare Proportionalität gilt jedoch nur unterhalb von 3 mJ/cm^2 , da für $\Phi > 3 \text{ mJ/cm}^2$ die Anregungszeit in ein sättigendes Verhalten übergeht. Jede weitere Erhöhung der Fluenz führt lediglich zu einer Erhöhung der im Elektronensystem gespeicherten potentiellen Energie und damit zu einer zur Energieachse parallelen Verschiebung derselben, nicht aber ihres Gradienten. Während sich dann der Phasenübergang mit $\tau_{\text{exc}} = 350$ fs vollzieht, erfolgt jede weitere Abregung der potentiellen Energie u.a. über Elektron-Phonon Kopplung, deren Resultat ein deutlich messbarer Anstieg der Gittertemperatur ist.

Im Grenzfall niedriger Fluenzen, d.h. für $\Phi < 0.9 \text{ mJ/cm}^2$, konnte zwar eine transiente Dynamik der Beugungsintensität mit einer konstanten Anregungszeit von $\tau_{\text{exc}} \approx 1.9 \text{ ps}$ festgestellt werden, dennoch ist fraglich, ob dies auf eine strukturelle Änderung der Oberflächenatome zurückzuführen ist. Als wesentliches Indiz für eine andere Art der Anregung wurde hierbei das unterschiedliche Verhalten der fluenzabhängigen Intensitäten von 8x- und 4x-Reflexen zu einem Zeitpunkt von 2 ps nach der Anregung gewertet. Auch ließ sich in diesem Bereich keine transiente Erhöhung der Gittertemperatur feststellen, so dass hier vermutet werden kann, dass die optische Anregung eine initiale Störung der geordneten elektronischen Struktur bewirkt, welche sich durch kurzzeitige Fluktuationen der Ladungsdichte äußert. Dies könnte den Abfall der 8x-Reflexintensität mit einem gleichzeitigen Anstieg des diffusen Untergrunds erklären. An dieser Stelle könnte eine tiefergehende, zeitaufgelöste Untersuchung mithilfe spektroskopischer Methoden, wie etwa ARPES und/oder RAS, zu einem weiteren fundamentalen Erkenntnisgewinn beitragen.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Phasenübergangsgeschwindigkeit als Funktion der Anregungsfluenz konnte bereits für den nicht-reversiblen Übergang von fest nach flüssig in freistehenden Bismuthfilmen beobachtet werden. Dabei führten die Bi-Atome eine beschleunigte Bewegung durch, die mit der Anregungsdichte skalierte. Um ein tiefergehendes Verständnis von den treibenden Kräften und den Mechanismen eines solchen nicht-thermischen, optisch induzierten Phasenübergangs zu erhalten, wurden von A. Lücke

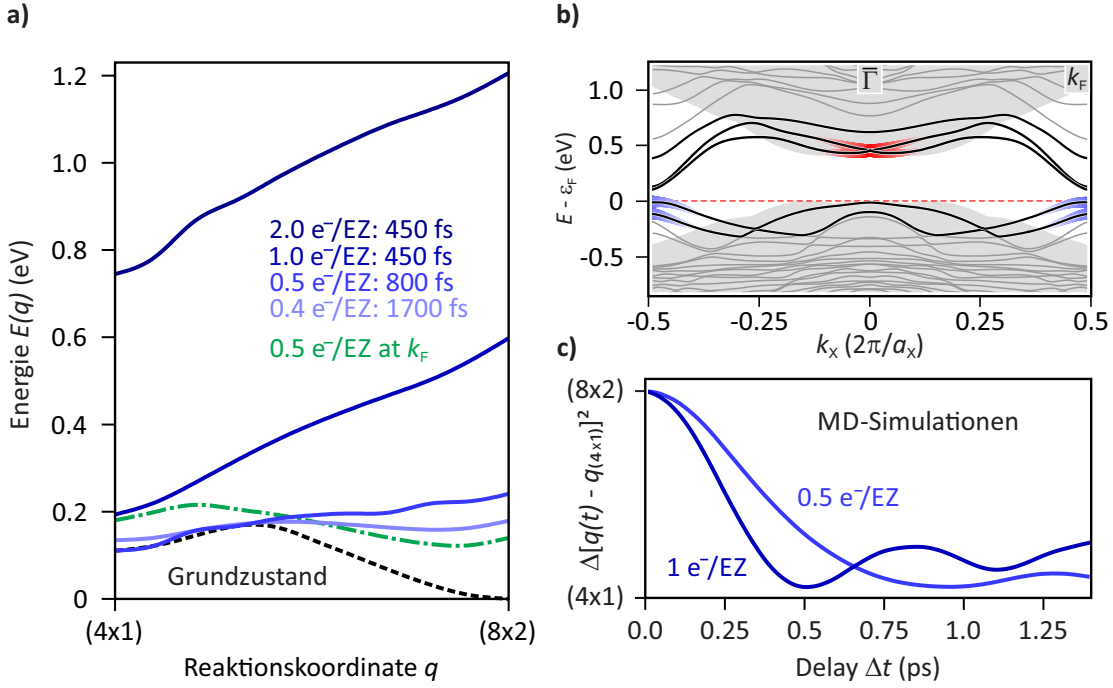


Abbildung 7.2.: a) PES des Grundzustands (schwarz gestrichelt) sowie unterschiedlicher elektronischer Anregungen pro Einheitszelle entlang des Weges minimaler Energie, der die Transformation von der (8×2) - zur (4×1) -rekonstruierten Phase beschreibt. Eine Aufhebung der Energiebarriere zwischen beiden Phasen wird nur erreicht, wenn Elektronen von Zuständen bei k_F (b), blau) zu solchen in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes (b), rot) angeregt werden. Bei vertikaler Anregung über die Bandlücke erfolgt indes keine strukturelle Transformation (grüne PES). b) Bandstruktur der (8×2) -Struktur in $\bar{\Gamma}X$ -Richtung für $k_y = \pi/2 a_y$. Die farblichen Markierungen zeigen die für den strukturellen Phasenübergang notwendigen elementaren elektronischen Anregungen in Form von Elektronen (rot) und Löchern (blau). c) Ergebnis der Molekuldynamik-Simulation, dargestellt als zeitliche Entwicklung des Strukturparameters, der die quadratische Abweichung der momentanen atomaren Konfiguration $q(t)$ von jener der (4×1) -Phase $q_{(4 \times 1)}$ widerspiegelt. Bei Anregung von $0.5 \text{ e}^-/\text{EZ}_{(8 \times 2)}$ erfolgt die strukturelle Transformation innerhalb von 800 fs, während bei Anregungsverdopplung die Phasenübergangsdauer auf 450 fs sinkt. Alle Rechnungen hierzu wurden von A. Lücke durchgeführt.

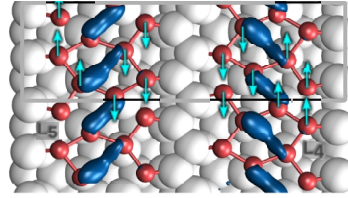
(AG W. G. Schmidt, Univ. Paderborn) theoretische Berechnungen im Rahmen von Dichtefunktionaltheorie für den hier untersuchten $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang durchgeführt. Im Zuge dieser Berechnungen gilt es im vorhinein zu beachten, dass die im Experiment verwendete Photonenenergie von 1.55 eV (800 nm) die Population einer großen Anzahl von unterschiedlichen elektronischen Zuständen erlaubt. Jedoch zerfallen die meisten dieser Konfigurationen bereits innerhalb weniger fs und können daher für die weitere Diskussion zur treibenden Kraft des Phasenübergangs in guter Näherung außer Acht gelassen werden. Lediglich die höchsten besetzten, bzw. die niedrigsten unbesetzten elektronischen Zustände in unmittelbarer Nähe zur Fermienergie ϵ_F kommen

daher als geeignete Konfigurationen zur Initiierung der strukturellen Transformation infrage. Diese sind lokalisiert an den In-Oberflächenatomen und weisen eine starke Dispersion entlang der Richtung der Ladungsdichtewelle auf. Im Zuge der Berechnungen wurde die in Abb. 7.2 b) dargestellte Bandstruktur der hexagonalen Phase in acht Segmente unterteilt und künstlich ein statischer Nichtgleichgewichtszustand erzeugt, indem Elektronen vom höchsten gefüllten Zustand entfernt und in zuvor leere Zustände der zwei niedrigsten Leitungsbänder energetisch angehoben wurden. Die jeweilige Anzahl an Elektronen und Löchern gewährleistete dabei stets Ladungsneutralität, wohingegen Impulserhaltung während der Anregung vernachlässigt wurde. Schließlich konnte so für unterschiedliche elektronische Anregungen derjenige atomistische Pfad ermittelt werden, welcher die Transformation von der hexagonalen zur zig-zag Anordnung unter Berücksichtigung minimaler potentieller Energie beschreibt.

Der Energiegewinn des Systems durch Ausbildung einer Ladungsdichtewelle wird im wesentlichen durch das Öffnen der Bandlücke in der Größenordnung von 100 meV an der Grenze der Brillouin-Zone bei k_F bestimmt. Naiverweise kann daher zunächst vermutet werden, dass die spezifische Depopulation dieser Zustände zu einem Schmelzen der CDW und damit zur Aufhebung der charakteristischen Periodizitätsverdopplung führt. Abbildung 7.2 a) zeigt hierzu die PES $E(q)$ als Funktion der strukturellen Koordinate q bei vertikaler Anregung von 0.5 Elektronen pro (8×2) -Einheitszelle über die Bandlücke an k_F (grün gestrichelt). Hierbei wird deutlich, dass die Energiedifferenz zwischen beiden Phasen zwar um etwa 40 meV vermindert wird, jedoch die (8×2) -Rekonstruktion analog zum Grundzustand (schwarz gestrichelt) nach wie vor das globale Minimum der potentiellen Energie beschreibt. Besagte Energiedifferenz kann schließlich durch eine Reihe unterschiedlichster Anregungszenarien aufgehoben werden (hier nicht gezeigt), jedoch ist allen gemein, dass der Phasenübergang durch eine endliche Energiebarriere zwischen beiden Zuständen kinetisch verhindert wird. Letztlich stellte sich heraus, dass der barrierefreie Übergang von der (8×2) - zur (4×1) -Rekonstruktion kinetisch nur möglich erscheint, wenn die elektronische Anregung mit einem Impulsübertrag von $|k_F|$ verknüpft wird, indem Zustände an der Brillouin-Zonengrenze an k_F depopuliert und entsprechend im niedrigsten Leitungsband am $\bar{\Gamma}$ -Punkt populierte werden. Diese Situation wurde in Abb. 7.2 b) durch blau (Löcher) bzw. rot (Elektronen) unterlegte Bereiche verdeutlicht. Ferner wurden die zugehörigen Kurven der potentiellen Energien $E(q)$ für unterschiedliche Anregungsdichten von 0.4 bis 2 Elektronen pro $EZ_{(8 \times 2)}$ in Abbildung 7.2 a) (blau) aufgetragen. Auf Grundlage dieser PES zeigten Molekulardynamik-Simulationen hierbei eine spontane Transformation von der hexagonalen zur zig-zag-förmigen Struktur. Zwecks Verdeutlichung dieser Ergebnisse wurde in Abb. 7.2 c) die quadratische Abweichung $\Delta [q(\Delta t) - q_{(4 \times 1)}]^2$ der momentanen Position $q(\Delta t)$ der Indiumatome von jener der (4×1) -Phase im thermischen Gleichgewicht $q_{(4 \times 1)}$ als Funktion der Zeit nach der elektronischen Anregung Δt aufgetragen. Wie dargestellt, erfolgt die strukturelle

Population am $\bar{\Gamma}$ - Punkt:

Anregung der Soft-Schermode



Depopulation am k_F - Punkt:

Anregung der Hexagon-Rotationsmode

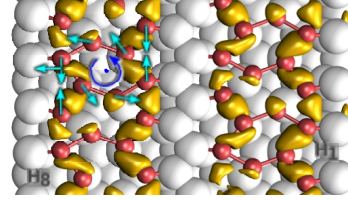


Abbildung 7.3.: Oben: Besetzung von Zuständen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt (vgl. Abb. 7.2 b), rot) resultiert in anziehenden Kräften zwischen Indiumatomen, die die Soft-Schermode anregen. Unten: die Entleerung von Zuständen an k_F (vgl. Abb. 7.2 b), blau) führt hingegen zu einer Verlängerung von spezifischen In-In-Bindungen, was zur Anregung der Hexagon-Rotationsmode führt. Beide Moden beschreiben den strukturellen Übergang von der hexagonalen Phase hin zu zig-zag Ketten. Die jeweiligen atomaren Bewegungen wurden durch türkise Pfeile verdeutlicht. Beide Illustrationen wurden von A. Lücke erstellt.

Transformation bei Anregung von 0.5 Elektronen pro $EZ_{(8 \times 2)}$ innerhalb von ungefähr 800 fs. Bei Verdopplung der Anregungsdichte verkürzt sich diese Zeit signifikant auf etwa 450 fs. Der Grund für dieses Verhalten offenbart sich anhand der Potentialkurven in Abb. 7.2 a), bei denen der Gradient der potentiellen Energie mit der Anzahl angeregter Elektronen skaliert. Zusätzlich dazu können zwei weitere wesentliche Effekte identifiziert werden. Zum einen existiert eine untere Anregungsschwelle von 0.4 Elektronen pro $EZ_{(8 \times 2)}$, ab der eine barrierenfreie strukturelle Transformation gerade noch möglich erscheint. Für diese Anregungsdichte ließ sich die Phasenübergangsdauer zu etwa 1700 fs berechnen. Zum anderen lässt sich ab einer Anregungsdichte von einem Elektron pro $EZ_{(8 \times 2)}$ nur noch eine vertikale Verschiebung der PES, nicht aber eine Änderung des zugehörigen Gradienten beobachten. Die Dauer des Phasenübergangs ist damit oberhalb von $1 e^-/EZ_{(8 \times 2)}$ weitestgehend konstant bei 450 fs. Die beiden ausgezeichneten Anregungsschwellen von 0.4 und 1 Elektron pro $EZ_{(8 \times 2)}$ können demnach den experimentell bestimmten Schwellfluenzen von 0.9 und 3 mJ/cm^2 zugeordnet werden. Anhand dieser Werte lässt sich theoretisch ein Absorptionsquerschnitt von $4 - 5 \cdot 10^{-3}$ Photonen pro $EZ_{(8 \times 2)}$ berechnen, was in der gleichen Größenordnung wie der experimentell bestimmte Wert von $2 - 3 \cdot 10^{-3}$ Elektronen pro Photon liegt (vgl. Kap. 5.3).

Augenscheinlich wird der Verlauf der transienten Potentialkurve des optisch angeregten Systems empfindlich von der spezifischen Besetzung elektronischer Zustände bestimmt. Doch nach wie vor stellt sich die Frage, wieso ausgerechnet die Depopulierung der Valenzbandzustände an der Brillouin-Zonengrenze in Kombination mit der Besetzung am $\bar{\Gamma}$ -Punkt den $(8 \times 2) \rightarrow (4 \times 1)$ -Phasenübergang verursacht? Eine Erklärung hierzu lie-

fert ein Blick auf die Atomorbitale der Zustände am k_F - und $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Sie wurden in Abbildung 7.3 zusammen mit der Struktur farblich gekennzeichnet. Besetzte Zustände bei k_F repräsentieren kovalente Bindungen zwischen Indiumatomen in hexagonaler Struktur sowie zwischen den äußersten Atomen in den zig-zag-Ketten (vgl. Abb. 7.3, oben). Durch Depopulierung dieser Zustände werden diese Bindungen geschwächt, was zur Anregung der Hexagon-Rotationsmode führt. Die entsprechenden Orbitale und repräsentativen Bewegungen wurden im unteren Teil von Abb. 7.3 durch gelbe Bereiche bzw. türkise Pfeile illustriert. Die unbesetzten Zustände am $\bar{\Gamma}$ -Punkt hingegen markieren Bindungen gegenüberliegender zig-zag Ketten. Die elektronische Besetzung derselben verursacht eine anziehende Kraft zwischen unmittelbar benachbarten Ketten, was zu einer charakteristischen gegenläufigen Scherbewegung der In-Atome über die Anregung der Soft-Schermode führt. Die oben diskutierte spezifische elektronische Anregung koppelt also genau an jene zwei Phononenmoden, die die Transformation vom nichtleitenden (8×2) -Grundzustand zur metallischen (4×1) -Phase beschreiben.

Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Resultate und deren Interpretationen befinden sich damit im Rahmen der Meßtoleranzen im Einklang mit den theoretischen Modellen von A. Lücke über den optisch getriebenen $\text{Si}(111)(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ -In-Phasenübergang.

Anhang A.

Die gepulste fs-Elektronenkanone

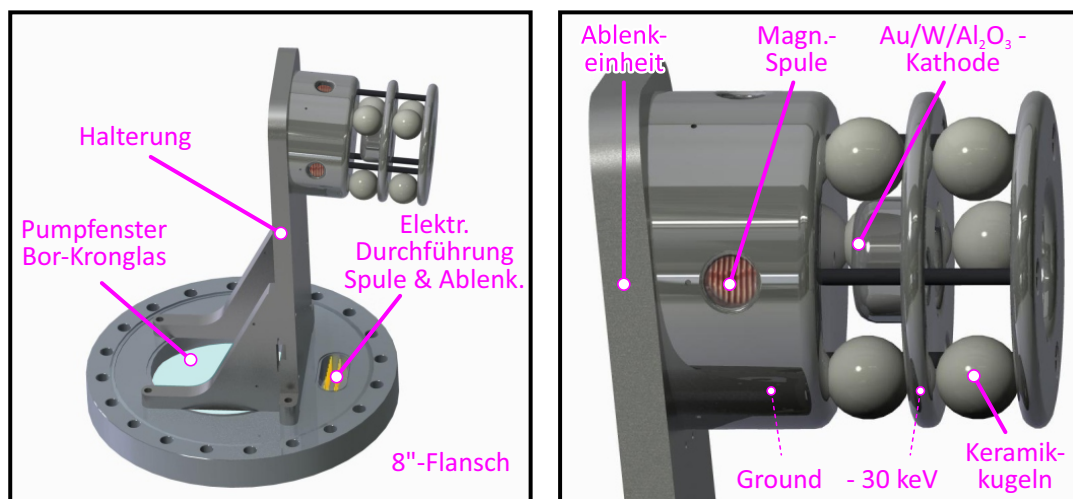


Abbildung A.1.: Links: Gesamtansicht der Elektronenkanone. Der Spulenkörper mitsamt Ablenkeinheit und Kathode wurde dabei mittels einer Halterung auf einem 8"-CF-Flansch montiert. In diesem Flansch ist gleichzeitig das Pumpfenster aus Bor-Kronglas BK7 sowie eine 12-polige elektrische Durchführung für die magnetische Spule sowie die Ablenkeinheit integriert. Rechts: Seitenansicht auf den Spulenkörper, die Kathode sowie eine notwendige Halteplatte. Alle drei Elemente werden durch drei Schrauben aufeinandergepresst und mithilfe von sechs Keramikugeln (\varnothing 20 mm) elektrisch isoliert.

Die in dieser Arbeit verwendete Elektronenquelle wurde im Jahr 2012 in Kooperation mit Thomas Duden geplant, entwickelt und im Jahr 2013 schließlich in den experimentellen Aufbau implementiert. Das konzeptionelle Design der Elektronenquelle ist in Abbildung A.1 als Seitenansicht dargestellt. Die Halterung der Gold-Photokathode wird dabei zwischen einer Basisplatte und dem Anodenkörper mithilfe dreier Schrauben eingespannt, wobei insgesamt sechs Keramikugeln mit einem Durchmesser von jeweils 20 mm die notwendige elektrische Isolation gewährleisten. Um das Risiko spontaner elektrischer Entladungen zu vermindern, wird die Photokathode bei dem dargestellten Design von außen durch Andrücken eines dünnen Stifts an den äußersten Teil ihrer Halterung elektrisch kontaktiert. Die eigentliche Photokathode ist ein 10 nm dünner Goldfilm auf einem Saphirsubstrat mit einer 2 nm dünnen Wolframschicht als Haftvermittler (nähere

Details sind in der Dissertation von A. Janzen [98] zu finden). Der Abstand zwischen Photokathode und Anode beträgt 4 mm, was einen stabilen Betrieb bei Beschleunigungsspannungen von 0 – 30 kV ermöglicht. Wie in Abb. 2.9 bereits schematisch angedeutet, werden die Photoelektronen durch Fokussierung der 266 nm Probe-Pulse auf den Goldfilm erzeugt. Sie werden daraufhin durch die anliegenden elektrischen Felder in Richtung Anode beschleunigt und treten dann durch das Anodenloch (Durchmesser: 2 mm) in den Anodenkörper ein. Hier befindet sich die magnetische Linse sowie die Ablenkeinheit. Bei einer gepulsten Elektronenkanone für zeitaufgelöste Experimente haben elektromagnetische Linsen gegenüber elektrostatischen Linsen neben dem Fehlen von Hochspannungsdurchführungen einen entscheidenden Vorteil: die Richtung der Lorentzkraft

$$\mathbf{F}_L = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{A.1})$$

ist im Falle einer magnetischen Fokussierung stets senkrecht zur Geschwindigkeit \mathbf{v} . Im Gegensatz zu einer elektrostatischen Linse kann hierdurch ein Auseinanderlaufen der Elektronenpulse vermindert werden, da Energie und Geschwindigkeit der Elektronen konstant bleiben. Die Fokuseigenschaften der verwendeten magnetischen Spule werden in Kapitel A.1 erläutert. Im darauffolgenden Kapitel A.2 wird die zugehörige Transferweite ermittelt. Hinter der Spule befindet sich die magnetische xy-Ablenkeinheit aus einem Doppelspulenpaar, die eine nachträgliche Winkelablenkung der Elektronenpulse ermöglicht. Ihre Eigenschaften werden in Kapitel A.3 kurz erläutert.

A.1. Strahlprofil und Fokuseigenschaften

Stabilisation des optischen Aufbaus vor der Elektronenquelle

Wie in Abbildung 2.9 angedeutet, wurden sowohl im Strahlengang des Probe- als auch des Pump-Weges Strahlstabilisierungseinheiten installiert, die sowohl Kurz- als auch Langzeitänderungen der Strahlage mit Regelungsbandbreiten von bis zu 1 kHz kompensiert. Dabei besteht eine Stabilisierungseinheit aus einem closed-loop Controller der jeweils zwei piezogetriebene Aktuatoren mit zugehörigem separaten 4-Quadranten Detektor zur Positionsbestimmung ansteuert. Im Falle des Probe-Strahlweges wurde die Einheit sowohl vor als auch und hinter der Verzögerungsstrecke positioniert, um Langzeitdrifts, die durch ein Verfahren selbiger entstehen, zu kompensieren. Ferner werden sie zum Ausgleich thermischer Schwankungen, Konvektion und externen Vibrationen genutzt, da selbst kleinste Schwankungen bei typischen Strahlwegen von 6 m zu deutlichen Positionsänderungen führen können.

Abbildung A.2 a) zeigt den direkten 266 nm Laserstrahl kurz vor Einkopplung in die Kanone. In Abbildungsteil b) zeigt exemplarisch die anhand des Linienprofils ermittelte Änderung der Laserstrahlposition als Funktion der Zeit bei eingeschalteter (rot) und

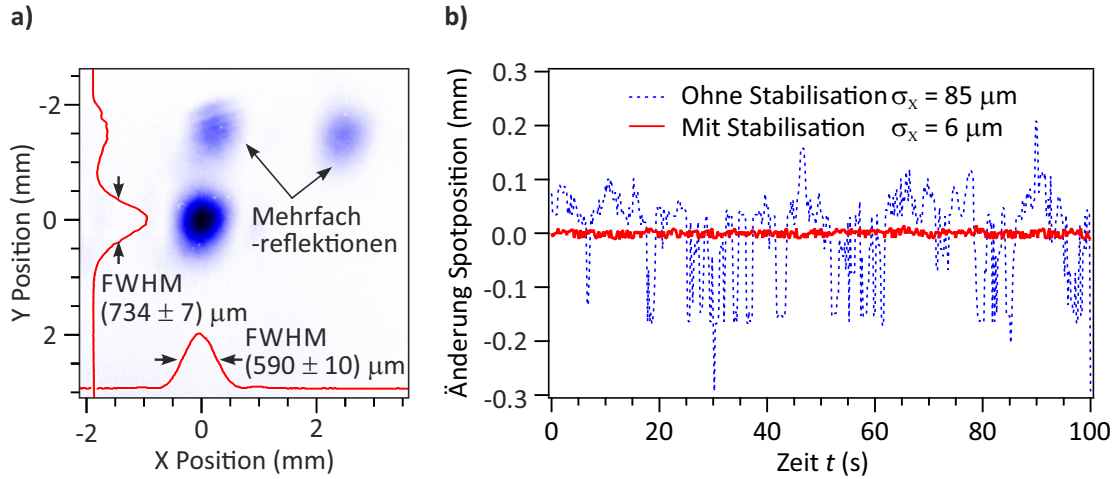


Abbildung A.2.: Links: Intensitätsprofil des noch unfokussierten 266 nm Reflexes vor Einkopplung in die Kanone. Der Reflex weist mit einer vertikalen Verbreiterung von $\approx 25\%$ ein leicht asymmetrisches Intensitätsprofil auf. Die Mehrfachreflektionen entstehen durch Rückreflektionen von 800 nm und 400 nm Anteilen in den dielektrischen Spiegeln und müssen durch geeignete Blenden abgeblendet werden. Rechts: Stabilität des 266 nm Reflexes kurz vor Einkopplung in die Kanone mit und ohne aktiver Strahlagestabilisierung (vgl. Abb. 2.9).

ausgeschalteter (blau) Stabilisationseinheit. Die Verzögerungsstrecke wurde dabei nicht verfahren. Man erkennt deutlich, dass die Position der 266 nm Pulse ohne Stabilisation sehr starken räumlichen Schwankungen unterworfen ist, wobei die Standardabweichung des Signals bei etwa $\sigma_x = 85 \mu\text{m}$ liegt. Dies kann zum Teil deutliche Einflüsse auf die Stabilität des Messsignals haben, da sich zum einen der Strahlweg durch die BBOs und damit die Konversion verändern kann, und andererseits der fokussierte Strahl auf der Photokathode wandert. Letztgenanntes kann dazu führen, dass die Anzahl der Photoelektronen sensitiv auf irreguläre mikroskopische Änderungen des Goldfilms reagiert und damit signifikanten Schwankungen unterworfen ist.

Das Strahlprofil

Die in Abbildung A.2 a) dargestellte Aufnahme des THG-Signals weist insgesamt drei Spots mit unterschiedlicher Intensität auf. Dabei entstehen die beiden schwächsten Spots durch Mehrfachreflektionen in dielektrischen Spiegeln nach den BBOs und können jeweils noch Anteile der 800 nm Fundamentalen und der zweiten Harmonischen besitzen. Zur Vermeidung von Elektronenemission mit breitem Energiespektrum durch Mehrphotonenabsorption müssen sie vor Beginn des Experiments abgeblendet werden.

Der intensive Strahl hat ein leicht elliptisches Profil, wobei eine gaußförmige Anpassung der dargestellten Linienprofile eine vertikale Halbwertsbreite von $\text{FWHM}_{\text{vert}} = (734 \pm 7) \mu\text{m}$ und eine horizontale Halbwertsbreite von $\text{FWHM}_{\text{horiz}} = (590 \pm 10) \mu\text{m}$

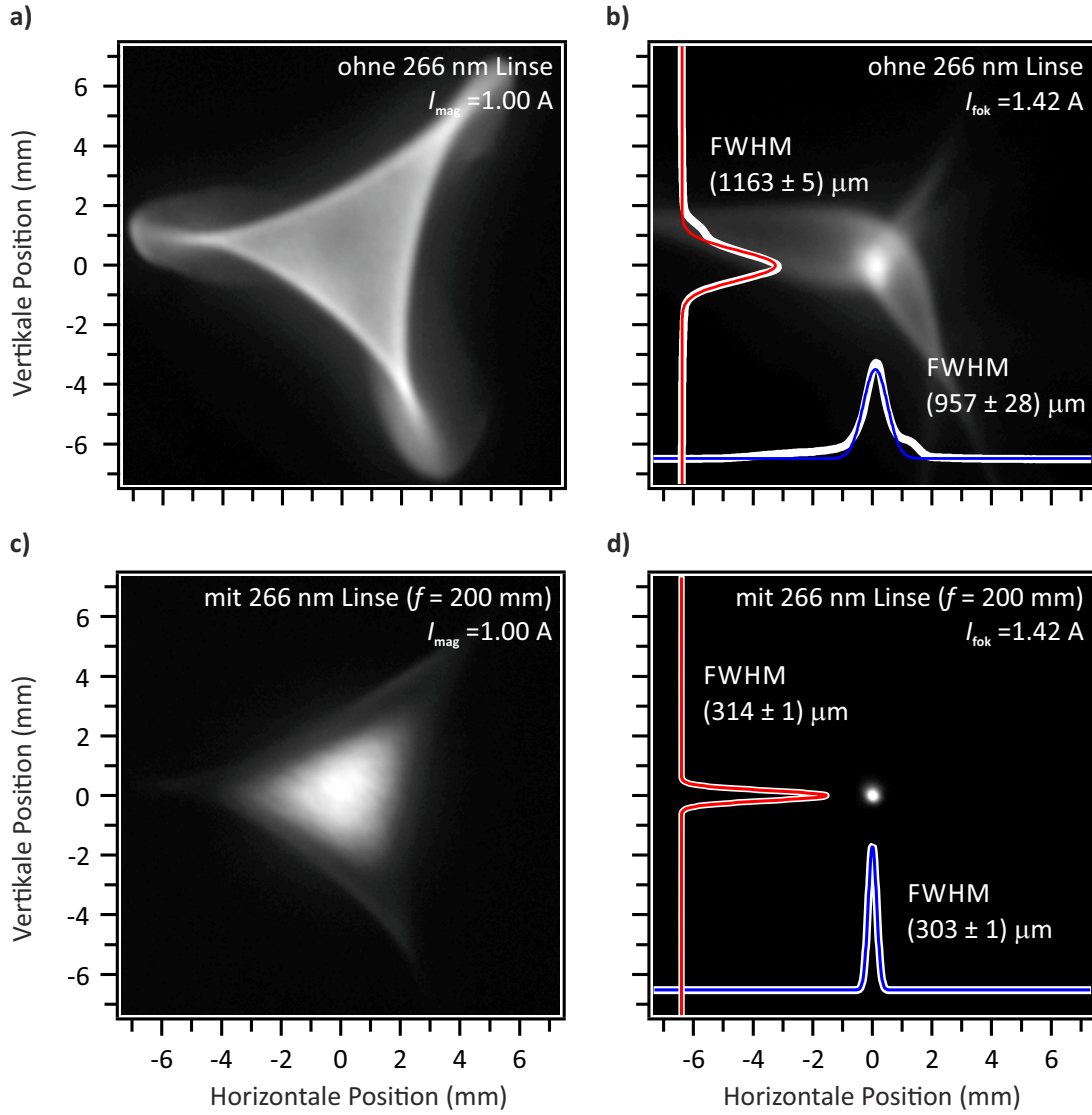


Abbildung A.3.: Vergleich des direkten Elektronenstrahls auf dem MCP ohne und mit vorheriger Fokussierung des 266 nm Probestrahls auf die Photokathode bei einem Fokusstrom von 1.00 A (a) und b)) sowie 1.42 A (b) und d)).

ergibt. Dieser Strahl wird im weiteren Verlauf zur Erzeugung der Elektronenpulse verwendet. Zur Untersuchung und Optimierung der Fokuseigenschaften der magnetischen Linse muss der direkte Elektronenstrahl unter Zuhilfenahme der in Kapitel A.3 beschriebenen Ablenkeinheit über das MCP visualisiert werden.

Wird der Laserstrahl unfokussiert auf die Photokathode gelenkt, so ergeben sich in Abhängigkeit vom Fokusstrom der magnetischen Linse die in Abbildung A.3 a) und b) dargestellten Intensitätsprofile bei einer Beschleunigungsspannung von $U_0 = 30 \text{ kV}$. Abbildungsteil a) wurde bei einem Linsenstrom von $I_{\text{fok}} = 1.00 \text{ A}$ aufgenommen, während b) mit $I_{\text{fok}} = 1.42 \text{ A}$ den Zustand maximaler Fokussierung darstellt. So augenscheinlich wie erwartet führt natürlich ein höherer Linsenstrom bis zu einem gewissen Punkt zu

einer besseren Fokussierung, wobei die in a) auffallende dreizählige Symmetrie in der Intensitätsverteilung auch in b) ausgeprägt vorhanden ist. Diese Symmetrie trägt ihren Ursprung in dem Herstellungsprozess der Elektronenquelle: um einen korrekten Sitz der isolierenden Keramikugeln zu gewährleisten, wurden in die betreffenden Komponenten unter hohem Druck und durch Einsetzen von Stahlkugeln mit identischem Radius flache Sitzschalen gedrückt. Diese Prozedur hat bei allen drei Bauelementen zu einer plastischen Verformung der Materialien geführt, welche sich nun durch ebenjene dreizählige Symmetrie im Elektronenstrahl ausdrückt.

Die in b) gezeigten Linienprofile weisen jeweils eine typische Halbwertsbreite von etwa 1 mm auf, wobei eine exakt quantitative Bestimmung aufgrund der zusätzlichen Strukturen ohne weiteres nicht möglich ist. Ein einfacher Gauß-Fit liefert in horizontaler Richtung einen Wert von $\text{FWHM}_{\text{horiz}} = (957 \pm 28) \mu\text{m}$ während der Spot in vertikaler Richtung mit $\text{FWHM}_{\text{vert}} = (1163 \pm 5) \mu\text{m}$ um etwa 22 % verbreitert scheint. Die Verbreiterung ist dabei das Resultat des elliptischen Profils der dritten Harmonischen in Abb. A.2 a). Diese offensichtliche Korrelation lässt sich wiederum nutzen, um die Elektronenstrahlbreite durch Verringerung des Emissionsdurchmessers auf der Photokathode zu reduzieren. Hierzu wurde eine plankonvexe Linse auf einer dreiachsigen Halterung von außen an die UHV-Kammer geschraubt, sodass die Photokathode in deren Brennpunkt mit $f = 200 \text{ mm}$ liegt. Besagte Halterung ermöglicht u.a. eine Verschiebung der Linse in zwei Dimensionen orthogonal zur Strahlrichtung.

Wie Abbildung A.3 c) und d) zeigen, ergeben sich durch Fokussierung des Laserstrahls bei gleichen Linsenströmen wie in a) und b), deutlich geringere Elektronenstrahldurchmesser. Nach wie vor ist auch die dreizählige Symmetrie bei geringen Strömen von $I_{\text{fok}} = 1.00 \text{ A}$ in c) zu erkennen - wenn auch vergleichsweise weniger stark ausgeprägt. Im Zustand optimaler Fokussierung, wie in d) mit $I_{\text{fok}} = 1.42 \text{ A}$, ist sie hingegen bestenfalls zu erahnen. Anhand der Gaußförmigen Linienprofile lassen sich nun Halbwertsbreiten von $\text{FWHM}_{\text{vert}} = (314 \pm 1) \mu\text{m}$ bzw. $\text{FWHM}_{\text{horiz}} = (300 \pm 1) \mu\text{m}$ bestimmen.

Eine geringe Elektronenstrahlbreite lässt sich nur durch optimale Justage des Laserstrahls erreichen. Hierzu muss die fokussierende 266 nm-Linse zunächst aus ihrer Halterung entfernt werden, sodass sich bei optimalem Linsenstrom eine Abbildung gem. Teil b) ergibt. Im nächsten Schritt wird überprüft, ob sich bei Verringerung des Linsenstroms der Schwerpunkt des Elektronenstrahls auf dem MCP verändert. Falls ja, so bewegen sich die Photoelektronen nicht auf der optischen Achse der magnetischen Linse, was gleichzeitig bedeutet, dass sich auch ihr Emissionspunkt nicht auf jener optischen Achse befindet. Nun muss die Strahlage soweit verändert werden, bis der Schwerpunkt des Elektronenstrahls weitestgehend unabhängig vom Strom der magnetischen Linse ist. Nachdem die 266 nm-Linse nun wieder in ihre Halterung eingesetzt wurde, wird ihre Position soweit verändert, bis die Intensitätsprofile auf dem MCP mit und ohne Linse bei gleichem Spulenstrom übereinander liegen. Zusätzlich liegen somit die optischen Achsen

der magnetischen und optischen Linse übereinander. Durch die deutlich verbesserten Fokuseigenschaften des Elektronenstrahls bietet sich hierbei eine erneute Feinjustage des Strahlweges durch die Linse gem. obigem Prinzip an. Abschließend kann der Einfluss des Laserstrahlprofils durch leichte Dejustage der 266 nm-Linse auf etwa 5 % reduziert werden, indem bei geringen Spulenströmen gezielt eine leicht asymmetrische Intensitätsverteilung geschaffen wird. Diese muss dann bei Erhöhung des Linsenstroms und dem daraus resultierenden Zusammenziehen des Elektronenstrahls die Auswirkung des elliptischen Profils des Laserstrahls kompensieren. Diese Justage wurde in Abbildungsteil d) angewendet.

Fokuseigenschaften

Qualitative Aussagen zu den Abbildungseigenschaften einer rotationssymmetrischen magnetischen Linse können im Rahmen der *thin-lens approximation* [47] gewonnen werden. Wie der Name schon sagt, gilt diese Näherung nur im Grenzfall dünner Geometrien und berücksichtigt keinesfalls die komplizierten spiralförmigen Trajektorien von Elektronen unter dem Einfluss der Lorentz-Kraft. Vielmehr wird die Region, in der sich die Trajektorie des Elektrons verändert, als zweidimensionale Ebene betrachtet innerhalb derer eine Richtungsänderung aufgrund eines kurzen Impulses erfolgt. Ist ferner der Elektronenstrahl viel kleiner als der Spulendurchmesser, so kann die Brennweite f einer solchen magnetischen Linse durch

$$\frac{1}{f} = \frac{e^2}{8m_e E_0} \int B_z^2 dz \quad (\text{A.2})$$

berechnet werden [47, 49]. E_0 bezeichnet dabei die Elektronenenergie. Das Integral läuft über die z -Komponente des radialsymmetrischen Feldes B_z entlang der optischen Achse z . Kann B_z durch eine Lorentzfunktion der Form

$$B_z = B_0 \frac{1}{1 + \frac{z^2}{a^2}} \quad (\text{A.3})$$

angenähert werden, so vereinfacht sich Gleichung A.2 zu

$$\frac{1}{f} = \frac{e^2}{8m_e E_0} \frac{\pi}{16} a B_0^2 \quad (\text{A.4})$$

indem über die Halbwertsbreite $2a$ integriert wird. Da die magnetische Flussdichte B bei einem Leiter proportional zur Stromstärke I ist, ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen Brennweite f , Elektronenenergie E_0 und Linsenstrom I_{fok} :

$$f \propto \frac{E_0}{I_{\text{fok}}^2}. \quad (\text{A.5})$$

In Abbildung A.4 wurde der Linsenstrom als Funktion der Elektronenenergie im Bereich

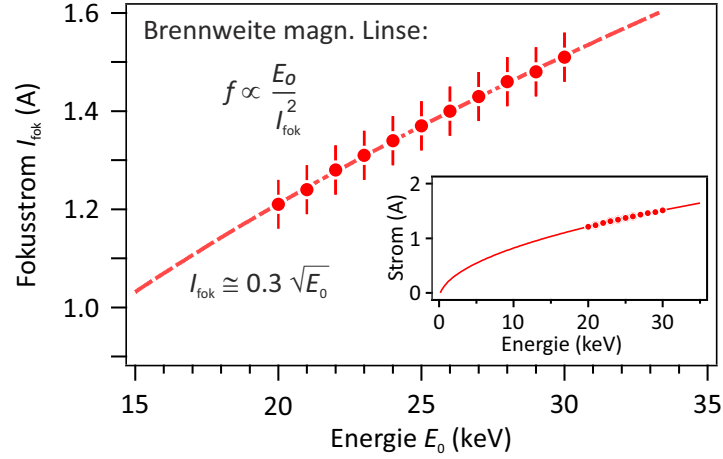


Abbildung A.4.: Fokusstrom der magnetischen Spule (Windungszahl $N = 286$) als Funktion der Elektronenenergie. Es ergibt sich das erwartete wurzelförmige Verhalten $I_{\text{fok}} \propto \sqrt{E_0}$.

von $E_0 = 20$ keV bis $E_0 = 30$ keV aufgetragen. Der ideale Linsenstrom $I_{\text{fok}}(E_0)$ wurde dabei wie zuvor beschrieben mithilfe des Profils des direkten Elektronenstrahls über das MCP bestimmt, sodass die Brennweite konstant blieb. Sie entspricht dem Abstand zwischen magnetischer Linse und MCP und beträgt etwa $f \approx 190$ mm. Wie dargestellt, zeigt $I_{\text{fok}}(E_0)$ das nach Gleichung A.5 erwartete wurzelförmige Verhalten. Das Inset zeigt eine Extrapolation der Anpassungsfunktion, wobei die Proportionalitätskonstante einen Wert von etwa 0.3 annimmt.

Zur Untersuchung der vertikalen und horizontalen Halbwertsbreite FWHM als Funktion von I_{fok} wurden bei verschiedenen Fokusströmen Bilder des direkten Elektronenstrahls aufgenommen und diese dann mit der Dichtefunktion einer zweidimensionalen Normalverteilung der Form

$$I(x, y) = I_0 + A \exp \left[- \frac{1}{2(1 - \text{cor}^2)} \left(\left(\frac{x - x_0}{w_x} \right)^2 + \left(\frac{y - y_0}{w_y} \right)^2 - \frac{2\text{cor}(x - x_0)(y - y_0)}{w_x w_y} \right) \right] \quad (\text{A.6})$$

angefittet. Dabei sind die Standardabweichungen $w_{x,y}$ mit der Halbwertsbreite der Gaußfunktion über $\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln(2)} w_{x,y}$ verknüpft. cor bezeichnet den Korrelationskoeffizient, der den Zusammenhang zwischen den beiden Variablen x und y angibt. Nimmt er einen seiner Maximalwerte an, d.h. ist $\text{cor} = \pm 1$, so besteht ein streng linearer Zusammenhang zwischen x und y . Gilt andernfalls $\text{cor} = 0$, so sind x und y unkorreliert, was zu einer radialsymmetrischen Intensitätsverteilung führt.

Abbildung A.5 a) zeigt die horizontale (blau) und vertikale (rot) Halbwertsbreite des Elektronenstrahls als Funktion des Linsenstroms bei einer Energie von $E_0 = 30$ keV. Da der Korrelationsfaktor direkt Auskunft über die Asymmetrie des Elektronenstrahls gibt,

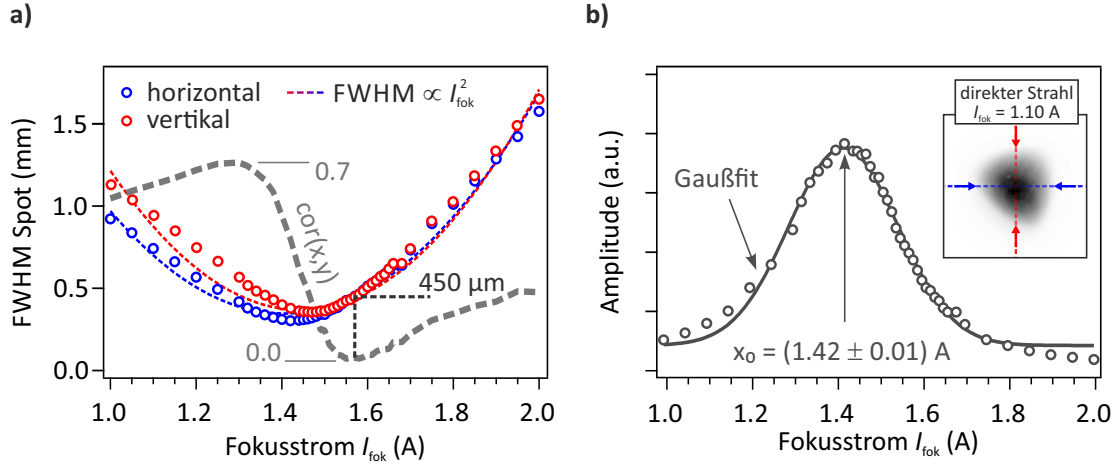


Abbildung A.5.: a) Halbwertsbreite des Elektronenstrahls in horizontaler (blau) und vertikaler (rot) Richtung für eine zweidimensionale Normalverteilung als Funktion des Fokusstroms. Im Falle minimalster Halbwertsbreite ist das Profil des Strahls stets asymmetrisch. b) Die maximale Amplitude des Gaußfits ergibt sich für den Bereich minimalster horizontaler Halbwertsbreite.

wurde er ebenfalls in Abb. A.5 a) als Funktion von I_{fok} geplottet (grau gestrichelt). Bei näherer Betrachtung der beiden Halbwertsbreiten fällt zunächst auf, dass ihr jeweiliges Minimum an unterschiedlichen Stellen liegt. In horizontaler Richtung (blau) nimmt der Elektronenstrahl bereits bei $I_{fok} = 1.42$ A seinen Minimalwert von $FWHM_{horiz} = 300 \mu m$ ein. An dieser Stelle ist die Halbwertsbreite in vertikaler Richtung mit $FWHM_{vert} = 372 \mu m$ erneut um etwa 24 % verbreitert¹. Dies ist auf das bereits beschriebene ellipsoide Profil des Probestrahls zurückzuführen. Das Minimum der vertikalen Halbwertsbreite liegt bei etwa $I_{fok} = 1.47$ A mit $FWHM_{horiz} = 347 \mu m$. Eine verschwindende Korrelation zwischen horizontaler und vertikaler Intensitätsverteilung tritt erst bei einem Wert von $I_{fok} = 1.57$ A auf. Hier hat der Elektronenstrahl eine ausgeprägt rotationssymmetrische Form mit $FWHM_{horiz} = FWHM_{vert} = 450 \mu m$.

Mit den Abbildungsgleichungen der Optik lässt sich in erster Näherung zeigen, dass sich die Halbwertsbreite des Elektronenstrahls invers proportional zur Brennweite verhält. Nach Gleichung A.5 wird damit bei konstanter Elektronenenergie für die Halbwertsbreite als Funktion des Fokusstroms ein quadratischer Verlauf gem. $FWHM \propto I_{fok}^2$ erwartet. Daher wurden die Halbwertsbreiten in Abbildung A.5 a) mithilfe einer quadratischen Funktion angefitet. In der Nähe der Minima wird der Verlauf von $FWHM(I_{fok})$ daher hinreichend genau durch eine Parabel beschrieben, während mit zunehmendem Abstand vom Extremalwert systematische Abweichung auftreten. Grund für diese Abweichungen ist die dreizählige Symmetrie im Intensitätsverlauf, die insb. bei sehr geringen sowie hohen Fokusströmen die Form des Elektronenstrahls maßgeblich beeinflusst.

¹In dieser Messung wurde nicht versucht, den Einfluss der Laserstrahlgeometrie auf den Elektronenstrahl durch Überkompensation der Intensität zu verringern, wie in Abb. A.3 dargestellt.

A.2. Transferweite

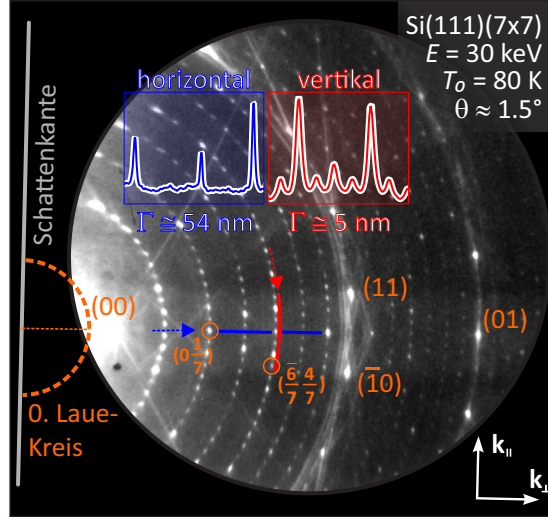


Abbildung A.6.: RHEED-Beugungsbild einer frisch präparierten Si(111)(7 × 7)-Oberfläche zur Bestimmung der Transferweite der Elektronenquelle. Die in blau und rot markierten Linienprofile wurden in Abb. A.7 gegen den Streuvektor \mathbf{k} aufgetragen.

Bei einem idealen Beugungsexperiment ist der verwendete Elektronenstrahl monoenergetisch, parallel und die idealisierte Probe frei von Defekten, Stufenkanten und unendlich weit ausgedehnt. Gebeugte Elektronen können so über den vollen Bereich der abgefragten Probe kohärent interferieren, sodass Beugungsreflexe als scharfe δ -Peaks mit infinitesimaler Halbwertsbreite erscheinen. Im realen Experiment treten hingegen Effekte auf, die zu einer Verbreiterung der Reflexe führen. So können z.B. Abbildungsfehler der Elektronenoptik, Strahldivergenzen und die endliche Energieverbreiterung zu einer Aufweichung der Kohärenzbedingung und damit zur natürlichen Verbreiterung der Beugungsreflexe führen. Das reale Auflösungsvermögen einer Elektronenquelle kann daher durch die Transferweite Γ beschrieben werden. Sie beschreibt letztlich die Kohärenzlänge des Instruments.

Nach Henzler und Göpel [88] kann die Transferweite anhand der Halbwertsbreite des (00)-Reflexes $\text{FWHM}_{(00)}$ einer wohldefinierten, sauberen Oberfläche bestimmt werden, wobei sie für ein LEED-Instrument durch

$$\Gamma = a \frac{\mathbf{k}_{(01)} - \mathbf{k}_{(00)}}{\text{FWHM}_{(00)}} \quad (\text{A.7})$$

gegeben ist. Dabei bezeichnet a die Gitterkonstante der Oberfläche, $\mathbf{k}_{(0x)}$ den Streuvektor mit bestimmter Indizierung. Die Argumentation für die Verwendung des Spiegelreflexes

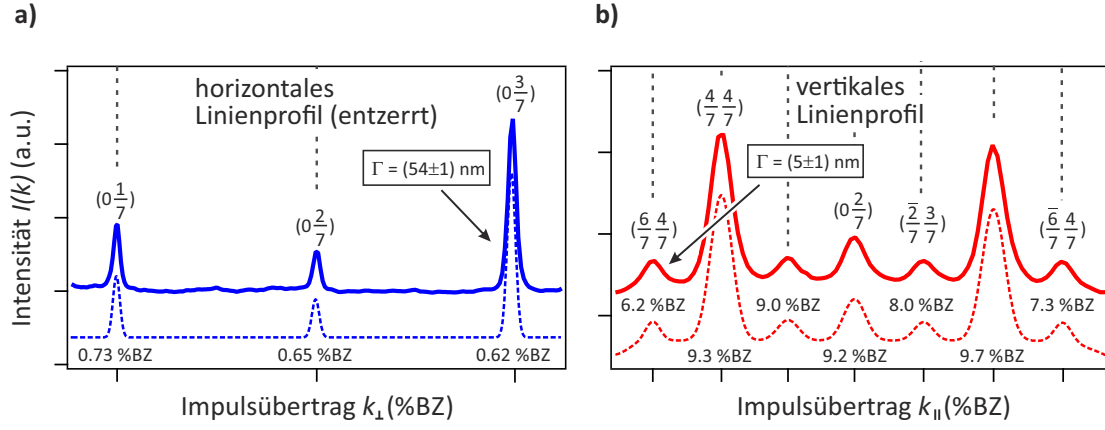


Abbildung A.7.: Horizontales (a) und vertikales (b) Linienprofil durch verschiedene Beugungsreflexe (durchgezogene Linie) nach Abbildung A.6. Die gestrichelte Kurve zeigt jeweils den Hintergrundkorrigierten Gaußfit. Anhand der niedrigsten Halbwertsbreiten ergibt sich eine Transferweite von $\Gamma_{\text{horiz}} = (54 \pm 1) \text{ nm}$ in horizontaler (a) und $\Gamma_{\text{vert}} = (5 \pm 1) \text{ nm}$ in vertikaler (b) Richtung.

ist dabei, dass dies der einzige Reflex ist, bei dem die zeitliche Kohärenz der gebeugten Elektronen aufgrund identischer Weglängen gegeben ist [88]. Diese Definition der Transferweite ist prima facie sehr einleuchtend, jedoch für die konventionelle RHEED-Beugung ohne Gegenfeldanalysator nicht anwendbar. Der Grund hierfür liegt in den zahlreichen dynamischen Streueffekten, denen die hochenergetische Beugung bei streifenden Einfallswinkeln unterworfen ist. Gerade im Hinblick auf inelastische Prozesse wie etwa Oberflächenresonanzen oder Plasmonenstreuung ist speziell der (00)-Reflex häufig verbreitert. Um dennoch eine Abschätzung für die unterste Grenze der Transferweite zu erhalten, kann in Gleichung A.7 die Halbwertsbreite $\text{FWHM}_{(00)}$ durch jene eines schmalen Beugungsreflexes ersetzt werden. Der Impulsübertrag im Zähler ist dabei entsprechend zu korrigieren.

Abbildung A.6 zeigt ein RHEED-Beugungsbild einer frisch präparierten Si(111)(7×7)-Oberfläche (vgl. Kap. C) bei einer Temperatur von $T = 80 \text{ K}$ und einer Elektronenenergie von $E_0 = 30 \text{ keV}$. Der Einfallswinkel lässt sich anhand des 0. Laue-Kreises (orange) nach [98] zu $\theta = 2^\circ$ bestimmen. In blau und rot wurden die Richtungen der in Abb. A.7 gezeigten Linienprofile in horizontaler bzw. vertikaler Richtung markiert. Beide Linienprofile wurden dabei gegen den Impulsübertrag in \mathbf{k}_\perp - bzw. \mathbf{k}_\parallel -Richtung aufgetragen und jeweils durch Gaußfunktionen angefitet (gestrichelt). Das horizontale Linienprofil in a) wurde dabei entsprechend entzerrt. Wie dargestellt hat hierbei der $(0\frac{3}{7})$ -Reflex mit $\text{FWHM}_{(0\frac{3}{7})} = (0.62 \pm 0.01) \% \text{BZ}_{\text{Si}(111)}$ in horizontaler Richtung die geringste Halbwertsbreite. Über den Reihenabstand $d_{111} = 3.33 \text{ \AA}$ der Si(111)(7×7)-Oberfläche [161]

ergibt sich damit für die Elektronenquelle ein horizontales Auflösungsvermögen von

$$\Gamma_{\text{horiz}} = \frac{d_{111}}{\text{FWHM}_{(0\ 3/7)}} = (54 \pm 1) \text{ nm} . \quad (\text{A.8})$$

Analog lässt sich das vertikale Auflösungsvermögen nach Abbildungsteil b) zu

$$\Gamma_{\text{vert}} = \frac{d_{111}}{\text{FWHM}_{(6/7\ 4/7)}} = (5 \pm 1) \text{ nm} \quad (\text{A.9})$$

bestimmen.

A.3. Ablenkeinheit

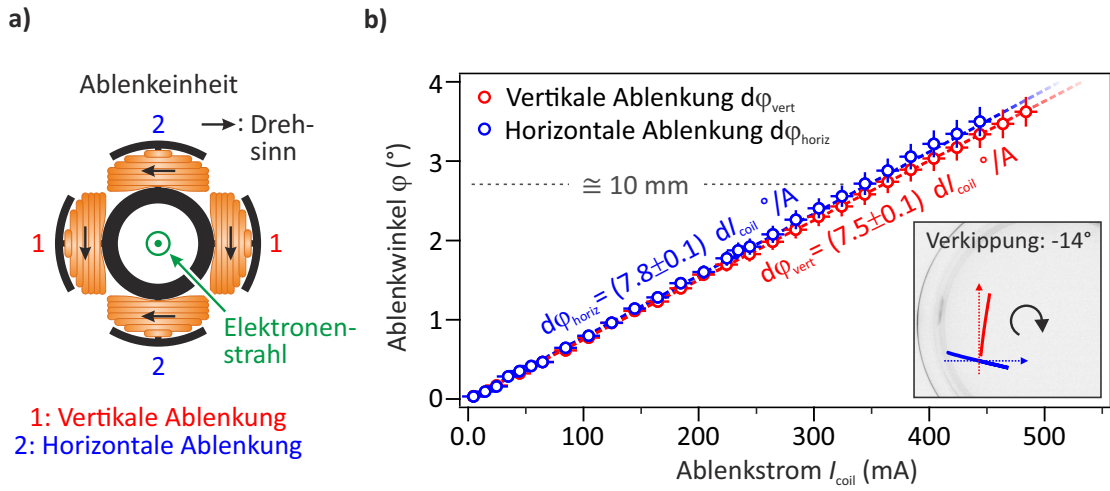


Abbildung A.8.: a) Rückansicht auf die Ablenkeinheit. Jeweils zwei paarweise gegenüberliegende Spulen erzeugen im Inneren des Metallzylinders ein homogenes Magnetfeld. Durch die Lorentzkraft wird der Elektronenstrahl in bestimmte Richtungen abgelenkt. b) Horizontaler und vertikaler Ablenkwinkel als Funktion des Ablenkestroms. Die leicht unterschiedlichen Messwerte können durch abweichende Wicklungszahlen erklärt werden.

Abbildung A.8 a) zeigt die schematische Rückansicht der Ablenkeinheit. Sie sitzt direkt hinter der magnetischen Linse und ist damit das letzte wesentliche Element der Elektronenkanone. Der Aufbau besteht hauptsächlich aus einem Metallzylinder aus Aluminium, um den vier kreuzförmig angeordnete Spulen sitzen. Jeweils zwei gegenüberliegende Spulen wurden dabei aus einem Stück Kapton-isolierten Draht (Durchmesser $D = 0.25 \text{ mm}$) im gleichen Drehsinn gewickelt, sodass bei einem Stromfluss I_{coil} die Lorentzkraft des resultierenden Magnetfelds den Elektronenstrahl in eine bestimmte Richtung ablenkt. Ähnlich wie bei einem Helmholtz-Spulenpaar gewährleistet diese Anordnung in erster Näherung ein homogenes Magnetfeld im Inneren des Metallzylinders, wobei die Feldlinien senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Elektronen verlaufen. Nach Gleichung A.1

und der Bedingung, dass die magnetische Flussdichte $B \propto I_{\text{coil}}$, ergibt sich zwangsläufig zwischen dem spezifischen Ablenkwinkel φ und dem Ablenkstrom ein proportionaler Zusammenhang:

$$\varphi \propto I_{\text{coil}} . \quad (\text{A.10})$$

Die Ablenkeinheit ermöglicht zum einen eine präzise Variation des Beugungswinkels auf der Probe und zum anderen eine Charakterisierung und Feinjustage des direkten Elektronenstrahls durch Ablekung auf das MCP.

Um die Proportionalitätskonstante zwischen φ und I_{coil} zu bestimmen, wurde der fokussierte Elektronenstrahl zunächst horizontal auf das MCP gelenkt. Danach wurden für etwa 25 verschiedene Stromstärken Bilder des beleuchteten MCPs aufgenommen und die relative Veränderung des Schwerpunkts mithilfe des zweidimensionalen Gaußprofils aus Gleichung A.6 bestimmt. Aus dem Abstand zwischen MCP und Elektronenkanone von $d = (190 \pm 10)$ mm lässt sich dann die spezifische Winkelablenkung bestimmen. Die resultierenden Ergebnisse wurden in Abbildung A.8 b) als Funktion von I_{coil} aufgetragen. Aus der jeweiligen Steigung ergibt sich schließlich für die horizontale Richtung ein spezifischer Ablenkwinkel von

$$\frac{d\varphi_{\text{horiz}}}{dI_{\text{coil}}} = (7.8 \pm 0.1) ^\circ/\text{A} \quad (\text{A.11})$$

sowie für die vertikale Richtung

$$\frac{d\varphi_{\text{vert}}}{dI_{\text{coil}}} = (7.5 \pm 0.1) ^\circ/\text{A} . \quad (\text{A.12})$$

Das Inset in Abb. A.8 b) zeigt die bei dieser Messung aufgezeichneten Verfahrensweg. Hierbei wird deutlich, dass die Ablenkeinheit versehentlich leicht verdreht eingebaut wurde. Relativ zur Horizontalen ergibt sich hierbei eine Winkelabweichung von -14° . Es muss also beachtet werden, dass eine rein horizontale oder vertikale Winkelablenkung nur durch Kombination beider Spulen möglich ist.

Anhang B.

Das Lasersystem

In diesem Abschnitt soll zunächst der grundlegende Aufbau und Kerngedanke zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse und deren Charakterisierung anhand des verwendeten Lasersystems beschrieben werden.

B.1. Prinzip

Die nachfolgende Erklärung zum Aufbau des Laserpulses kann anhand des in Abbildung B.2 dargestellten schematischen Aufbaus nachvollzogen werden.

Der initiale Puls des Lasersystems (sog. *seed*-Puls) wird in der *Micra* erzeugt. Dabei handelt es sich um einen kommerziellen Oszillator der Firma Coherent, bei dem das zentrale Element ein Ti:Sa-Kristall ist. Für die Erzeugung und Verstärkung von kurzen Pulsen besitzt dieses Verstärkungsmedium sehr attraktive Eigenschaften, da ein mit Ti_2O_3 dotierter Saphir-Kristall Licht in einem Wellenlängenbereich von 370 – 670 nm effektiv absorbiert (wobei das Maximum bei etwa 500 nm liegt), während das Emissionsspektrum deutlich breitbandiger ist und im Bereich von 600 nm bis 1070 nm liegt [150].

Der maximale Emissionsgrad wird bei etwa 800 nm erreicht. Das breite Emissionsspektrum stellt dem Resonator dabei eine Vielzahl von Moden zur Verfügung, deren ganzzahliges Vielfaches der Länge des Resonators entspricht. Im Betrieb des Modelocking wird dann ein Zustand erreicht, in dem sich diese Moden phasenrichtig überlagern. Eine solche Phasenkopplung kann dabei mithilfe zweier unterschiedlicher Techniken erreicht werden: durch aktive oder aber passive Modenkopplung. Während erstere typischerweise durch akustooptische Modulatoren realisiert wird, beruht letztere auf dem Kerr-Linsen Effekt

und findet Anwendung in der *Micra*. Im allgemeinen besteht eine Kerr-Linse aus einem nichtlinearen Material mit intensitätsabhängigem Brechungsindex $n(I) = n_0 + n_2 I$, wobei n_0 den Brechungsindex bei geringen Intensitäten I bezeichnet. Die Kerr-Linse fokussiert somit Laserstrahlen mit hoher Intensität, während solche mit geringer Intensität

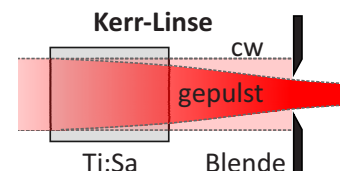


Abbildung B.1.: Darstellung des Kerr-Effekts in einem Oszillator zur Unterdrückung des cw-Betriebs.

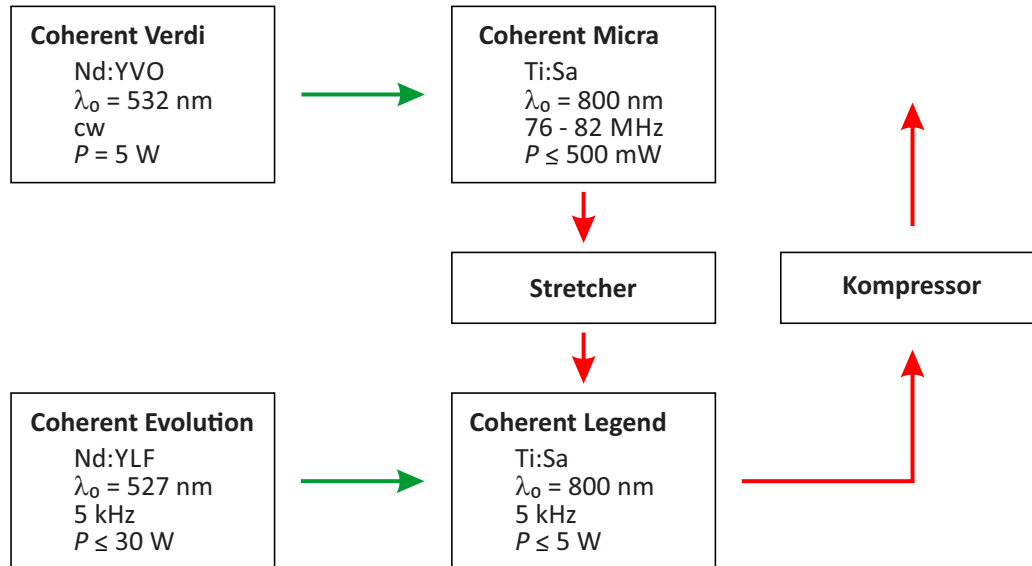


Abbildung B.2.: Schematischer Aufbau des verwendeten Lasersystems zur Erzeugung der ultrakurzen Laserpulse nach der *chirped pulse amplification* Methode.

nur unwesentlich fokussiert werden. Aufgrund der radialsymmetrischen Intensitätsverteilung von Laserpulsen führt der Kerr-Effekt zu einer Selbstfokussierung im Lasermedium. Im Ti:Sa-Oszillator wird die Rolle des nichtlinearen Mediums durch den Kristall übernommen. Wird nun hinter der Kerr-Linse eine Lochblende mit passendem Durchmesser aufgestellt, so kann der Resonator derart konfiguriert werden, dass nur ein Betrieb mit hohen Spitzenintensitäten stabil läuft. Dies wurde in Abb. B.1 schematisch dargestellt. So werden stabile Pulse mit festen Intensitätswerten bevorzugt, während ein cw-Betrieb zugunsten des modengekoppelten Betriebs unterdrückt wird. Dieses Prinzip des Modelockings wird daher auch als *Kerr-Lens-Modelocking* bezeichnet.

Die Repetitionsrate der *Micra* beträgt etwa 80 MHz, bei einer typischen Leistung von $P = 400$ mW, einer zentralen Wellenlänge von $\lambda_0 = 802$ nm bei einer Bandbreite von $\Delta\lambda = 20$ nm. Die *seed*-Pulse müssen vor Eintritt in den regenerativen Verstärker zunächst zeitlich auf etwa 100 ps verbreitert werden, da die sonst auftretenden Spitzenintensitäten zu Beschädigungen des Lasermediums oder anderer optischer Elemente führen. Ferner werden so Selbstfokussierungs- und Selbstphasenmodulationseffekte unterdrückt, die ähnlich wie der Kerr-Linsen-Effekt durch intensitätsabhängige Brechungsindizes verursacht werden [100] und sowohl zur Divergenz des Strahls als auch zu einer unkontrollierten zeitabhängigen Frequenzänderung (sog. *Chirp*) führen. Die zeitliche Verbreiterung erfolgt im Stretcher durch Einsatz dispersiver Elemente, wie z.B. Gitter. Da die Laserpulse hierdurch einen dedizierten Chirp erfahren, wird diese Methode auch als *chirped pulse amplification* (CPA) bezeichnet. Nach der Verstärkung werden die Pulse wieder durch einen Aufbau mit gegenläufiger Dispersion komprimiert, was dann zu einem starken Anstieg der Spitzenintensität führt.

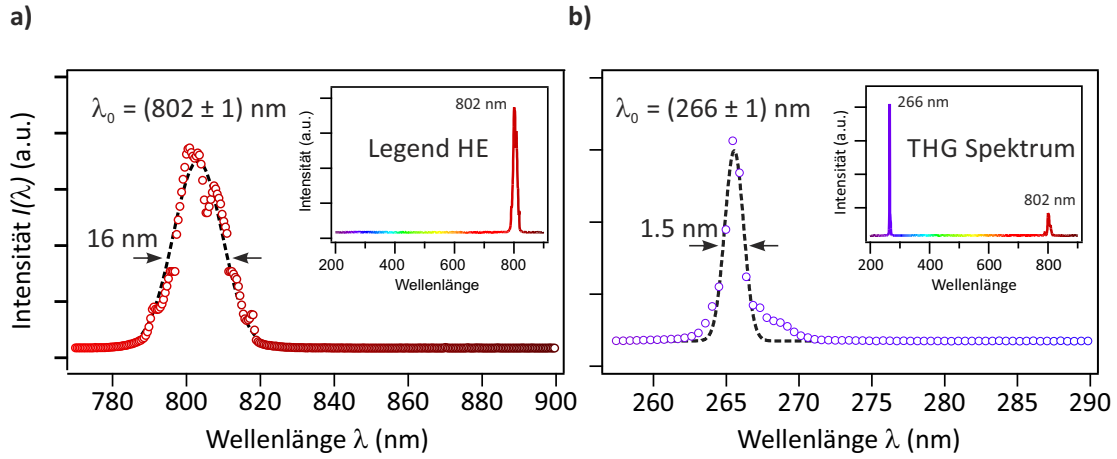


Abbildung B.3.: a) Spektrum der initialen Laserpulse unmittelbar nach Verlassen des Kompressors. Anhand des dargestellten Gauss-Fits lässt sich die zentrale Wellenlänge zu $\lambda_0 = (802 \pm 1) \text{ nm}$ bestimmen. Die Halbwertsbreite beträgt $\Delta\lambda = (16 \pm 1) \text{ nm}$. b) Nach Passieren der zwei BBOs haben die Laserpulse nun eine Wellenlänge von $\lambda_0 = (266 \pm 1) \text{ nm}$ bei $\Delta\lambda = (1.5 \pm 1) \text{ nm}$.

Im regenerativen Verstärker kann die Intensität des Oszillatorpulses um ein Vielfaches erhöht werden. Hierbei ist das Lasermedium erneut ein Ti:Sa-Kristall, der durch einen Nd:YAG-Laser (Modell *Verdi*) bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 10 W gepumpt wird. Der seed-Puls durchläuft mehrfach die Kavität und wird bei jedem Durchlauf durch den Kristall verstärkt. Gleichzeitig steigen mit jedem Durchlauf die Verluste durch nichtlineare Effekte infolge zunehmender Intensitäten, bis ein Schwellwert maximaler Verstärkung erreicht wird. Durch Verwendung einer Pockels-Zelle und eines reflektiven Breitbandpolarisators kann nun der Laserpuls ausgekoppelt werden. Eine Pockelszelle besteht dabei aus einem nichtlinearen elektro-optischen Kristall, in dem durch Anlegen einer hohen Spannung elektrische Felder induziert werden, die eine Änderung der Polarisation des durchlaufenden Laserpulses bewirken. Während der verstärkte Puls bei jedem vorherigen Durchlauf am Polarisator zurückgespiegelt wurde, hat er nun seine Polarisation geändert und kann die Kavität verlassen.

B.2. Charakterisierung

Die Repetitionsrate des Verstärkersystems beträgt 5 kHz bei einer mittleren Leistung von 5 W . Abbildung B.3 a) zeigt das Spektrum des verstärkten Pulses direkt nach Verlassen des Kompressors. Die schwarz gestrichelte Kurve stellt dabei einen Gauß-Fit dar. Hieraus lässt sich die zentrale Wellenlänge zu $\lambda_0 = (802 \pm 1) \text{ nm}$ bestimmen, wobei die Halbwertsbreite $\Delta\lambda_0 = (16 \pm 1) \text{ nm}$ beträgt. Wie erwartet zeigt das Inset von Abb. B.3 a), die Abwesenheit weiterer spektraler Komponenten. Die hohe Bandbreite der Pulse ist natürlich dem Prinzip des Resonators geschuldet, da sich die Pulslänge $\Delta\tau_0$ und

die Anzahl der Moden invers proportional zueinander verhalten. Wird der Puls durch eine gaußförmige Einhüllende beschrieben, so ist das Zeit-Bandbreite-Produkt analog zur Unschärferelation durch die Ungleichung

$$\Delta\nu\Delta\tau_0 \geq \frac{2\ln(2)}{\pi} \quad (\text{B.1})$$

gegeben [33]. Dabei ist $\Delta\nu$ die Frequenzbreite. Diese Gleichung gibt die minimale Pulsdauer bei gegebener spektraler Breite an. Pulse mit minimaler Pulsdauer werden auch als *bandbreitenbegrenzt* oder *fourierlimitiert* bezeichnet.

Anhand von Gleichung B.1 ergibt sich näherungsweise für die minimale Pulsbreite für das Spektrum aus Abb. B.3

$$\Delta\tau_0 \gtrsim \frac{2\ln(2)}{\pi} \frac{1}{c_0} \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda_0} = (59 \pm 10) \text{ fs} . \quad (\text{B.2})$$

Die tatsächliche Messung der zeitlichen Breite eines fs-Pulses ist nicht trivial, da die Antwortfunktionen konventioneller Messgeräte weit oberhalb der benötigten Zeitskalen liegen. So bleibt als einzige Möglichkeit eine Technik, bei der der Puls durch Korrelation mit sich selbst abgetastet wird. Eine solche Methode ist dabei das *frequency resolved optical gating* (FROG). Analog zu einem Autokorrelator wird dabei zunächst der initiale Puls mithilfe eines T50R50-Strahlteilers in zwei identische Teilstrahlen zerlegt. Beide Pulse werden danach durch eine variable Verzögerungsstrecke zeitlich gegeneinander um den Wert τ verzögert und im Anschluss in einem BBO-Kristall nicht-kollinear überlagert (dies ermöglicht eine untergrundfreie Detektion). Durch die Erzeugung der zweiten Harmonischen ergibt sich damit ein Signal der Form

$$I_{\text{SHG}}(\omega, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left| E(t)E(t - \tau) \right|^2 . \quad (\text{B.3})$$

Durch die zusätzliche Verwendung eines Spektrometers ergibt sich so ein spektral aufgelöstes Autokorrelationssignal, was prinzipiell zur vollständigen Bestimmung des Intensitäts- und Phasenverlaufs des Pulses genutzt werden kann [63]. Im folgenden ist jedoch lediglich die Pulsdauer von Interesse. Abbildung B.4 zeigt ein typisches FROG-Signal der initial verstärkten Pulse kurz nach Passieren des T80R20-Strahlteilers (vgl. Abb. 2.9). Die dargestellten Linienprofile ergeben sich dabei jeweils durch Aufsummieren der Spalten bzw. Zeilen. Die schwarz gestrichelten Linien stellen gaußförmige Anpassungen dar. Anhand dieser lässt sich für das zeitaufgelöste Signal (rot) eine Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = (170 \pm 1) \text{ fs}$ angeben. Wird für den Puls erneut eine gaußförmige Einhüllende angenommen, so ist diese Halbwertsbreite aufgrund der Faltung in Gleichung B.3

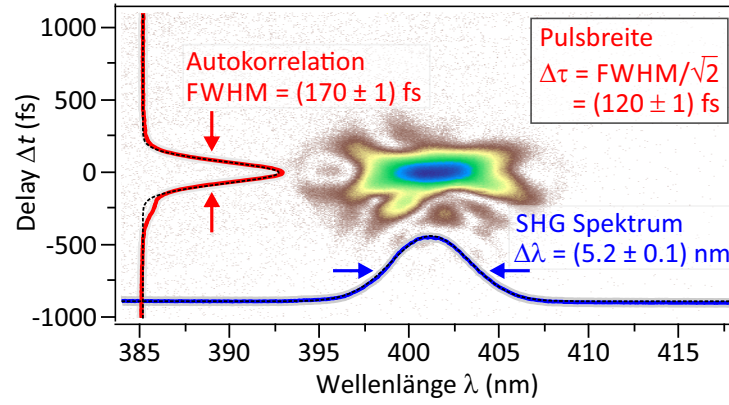


Abbildung B.4.: Zeit- und Frequenz aufgelöstes FROG-Signal des LEGEND. Die dargestellten Linienprofile sind dabei Ergebnis einer zeilen- bzw. spaltenweisen Addition. Aus dem transienten Linienprofil (rot) lässt sich die Pulsbreite zu $\Delta\tau = 120$ fs bestimmen.

um den Faktor $\sqrt{2}$ zu korrigieren. Somit ergibt sich eine tatsächliche Pulsbreite von

$$\Delta\tau = \frac{\text{FWHM}}{\sqrt{2}} = (120 \pm 1) \text{ fs} . \quad (\text{B.4})$$

Dieser Wert liegt etwa 40 fs über der Herstellerspezifikation von $\tau_0^{\text{spez.}} = 80$ fs. Dies kann durch eine leichte Dejustage des Gitterkompressors erklärt werden. Weiterhin ergibt sich der Wert von $\Delta\tau = (120 \pm 1)$ fs nur unter der (intuitiven) Annahme eines gaußförmigen Pulsprofils, was jedoch keineswegs der Realität entsprechen muss. Reale Pulse können deutlich komplexere Formen annehmen, einen leichten chirp haben etc., was direkten Einfluss auf die mathematische Bestimmung von $\Delta\tau_0$ aus Abb. B.4 hat. Eine explizite Analyse und Charakterisierung des Lasersystems ist jedoch nicht Kernthema dieser Arbeit.

B.3. Pumpstrahl und Fluenz

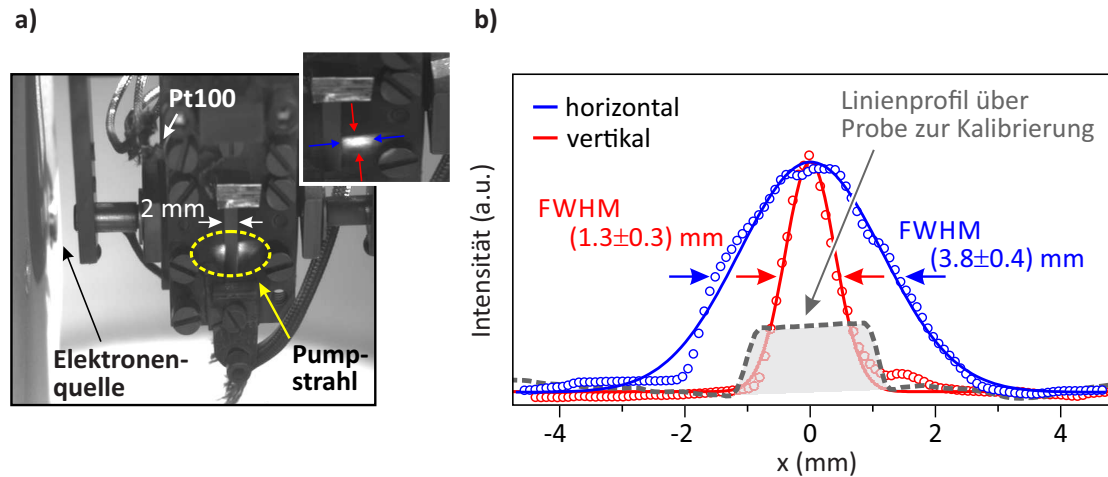


Abbildung B.5.: a) Bild der Probenhalterung mit 2 mm breiter Si-Probe und Pumpstrahl. Links befindet sich das Austrittsloch der Elektronenquelle. Zur Bestimmung seines Profils wurde der Pumpstrahl neben die Probe gelenkt (s. oben). b) Linienprofile durch den in a) gezeigten Pumpstrahl neben der Probe. Die Halbwertsbreiten wurden mithilfe eines Gaußfits bestimmt. Ein horizontales Linienprofil über die Probe liefert die Kalibrierung für die x-Achse.

Unmittelbar vor der Probe befindet sich zwecks Verbesserung der Zeitauflösung der Aufbau zur Schrägstellung der Anregungspulsfronten (näheres hierzu in Kap. 2.3.2). Wie Abb. 2.9 schematisch zeigt, besteht dieser aus einem Reflektionsgitter und zwei identischen Linsen (Brennweite $f = 150$ mm) in einem $4f$ -Aufbau. Durch die Dispersion des verwendeten Gitters wird dabei der Pumpimpuls im Bereich von 0 – 60 cm vor der Probe auf Breiten von mehreren cm aufgeweitet und schließlich mithilfe der beiden Linsen dispersionsfrei auf die Probe abgebildet. Aufgrund des variierenden Strahlquerschnitts kann die Vermessung der Strahlgeometrie zur Charakterisierung der Laserfluenz somit nur am tatsächlichen Ort der Probe erfolgen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit das Profil des Pumpimpulses anhand der in Abbildung B.5 gezeigten Analyse ermittelt, bei der die Probenbreite als Referenzgröße dient. Abbildungsteil a) zeigt eine Aufnahme der Probenhalterung in Messposition bei geöffnetem Shutter. Bei direkter Bestrahlung der Probe können hierbei lediglich die Randbereiche des Strahlprofils eindeutig erfasst werden, da der Reflektionsgrad von Silizium bei einer Wellenlänge von 800 nm bei etwa 33 % liegt [10]. Zur Charakterisierung des vollen Profils muss der Laserstrahl somit seitlich neben die Probe gelenkt werden, wie im Inset von a) (oben rechts) angedeutet. Die entsprechenden Linienprofile in Abbildungsteil b) ermöglichen nun die Bestimmung der horizontalen (blau) und vertikalen (rot) Ausdehnung. Über ein zusätzliches horizontales Intensitätsprofil über die volle Breite der Probe (grau gestrichelt) mit $d = (2.05 \pm 0.01)$ mm kann ferner eine Umrechnung von Pixel in mm erfolgen. Mithilfe einer gaußförmigen Anpassung wurde die horizontale Halbwertsbreite zu $\text{FWHM}_{\text{horiz}} = (3.8 \pm 0.4)$ mm sowie

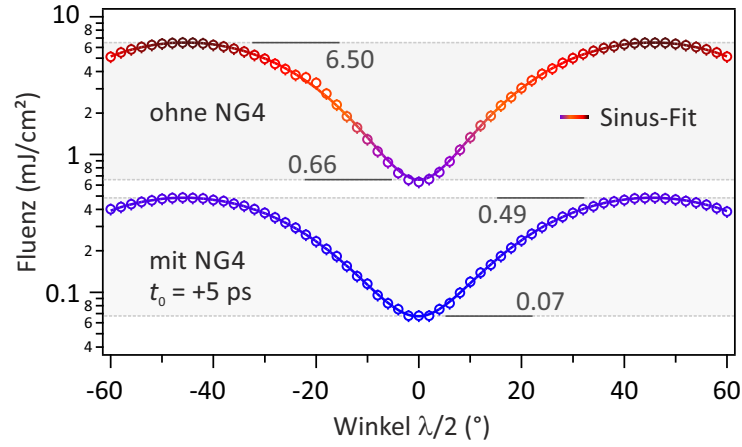


Abbildung B.6.: Die Kombination eines Reflektionsgitters zur Schrägstellung der Pulsfronten mit einem $\lambda/2$ -Plättchen auf einem piezogetriebenen Aktuator ermöglicht ein präzises Ändern der Fluenz als Funktion der Polarisierung von 0.66 – 6.50 mJ/cm² bei einer Ausgangsleistung von 3.4 W (obere Kurve). Durch Minimierung der Ausgangsleistung mit einem Neutralglasfilter (NG4) mit einer Transmittanz von 7.5 % lässt sich eine Fluenz von 0.07 – 0.49 mJ/cm² einstellen (untere Kurve). Durch das Neutralglas ändert sich der zeitliche Überlapp t_0 um wenige ps.

die vertikale Halbwertsbreite zu $\text{FWHM}_{\text{vert}} = (1.3 \pm 0.3)$ mm bestimmt. Den Messfehler dominieren hierbei im Wesentlichen die weichen Kanten des Kalibrationsprofils über die Probe bei $x = \pm 1$ mm. Der für die Bestimmung der Fluenz notwendige Flächeninhalt des Laserstrahls ergibt sich durch Integration eines intensitätsnormierten zweidimensionalen Gaußprofils (vgl. Gleichung A.6) mit den zuvor bestimmten Halbwertsbreiten. In horizontaler Richtung laufen dabei die Grenzen von -1 mm bis +1 mm während in vertikaler Richtung von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert wird. Alles in allem lässt sich somit für die Angabe der Fluenz ein relativer Fehler von ungefähr $\pm 9\%$ angeben.

Durch die Verwendung eines Strichgitters im Schrägstellungsaufbau ergibt sich die Möglichkeit, die Anregungsleistung durch Änderung der Polarisationsrichtung des Laserlichts nahezu stufenlos zu variieren. Dazu wurde unmittelbar vor dem Shutter ein $\lambda/2$ -Plättchen auf einem piezogetriebenen Rotator (Modell: *Agilis Series AG-PR100*, Newport) mit einer Winkelgenauigkeit von $\pm 0.001^\circ$ installiert. Die Leistung der 1. Beugungsordnung des Gitters kann dann im Brennpunkt zwischen den beiden Linsen der 4f-Geometrie mit einem Powermeter (Modell: *3 Sigma*, Coherent) in Kombination mit einem Thermopile-Sensor (Modell: *PM10*, Coherent) in Abhängigkeit von der Polarisierung gemessen werden. Dabei ist zu beachten, dass die tatsächliche Leistung an der Probe um den Reflektionsgrad des Borosilikatglas-Fensters bei 800 nm der UHV-Kammer verringert wird. Nach Herstellerangaben liegt die Transmittivität von Borofloat[®] bei etwa 94 % [182]. Bei einer 2 mm breiten Probe ergibt sich so auf der Probe eine Laserfluenz, die nach Abb. B.6 von dem Winkel des $\lambda/2$ -Plättchens abhängig ist. Bei einer Ausgangsleistung von 3.4 W (vor dem Gitter) lassen sich so Fluenzen im Bereich von

0.66 – 6.50 mJ/cm² einstellen. Kalibrationsmessungen haben hierbei gezeigt, dass durch die Verwendung des Gitters nahe der Littrow-Geometrie Leistungseinbußen von etwa 48 % der ursprünglichen Pumpleistung (unmittelbar vor dem Schrägstellungsaufbau gemessen) zu erwarten sind. Durch Einsetzen eines Neutralglasfilters mit einer Transmittanz von 7.5 % (NG4) können auch niedrigere Fluenzen von 0.07 – 0.49 mJ/cm² erreicht werden, wie Abb. B.6 (unten) zeigt. Hierbei ist zu beachten, dass sich der zeitliche Überlapp t_0 infolge des Brechungsindex des Bor-Kron-Glases von $n_{BK} \approx 1.47$ um einige ps verschiebt.

Anhang C.

Materialparameter und Probenpräparation

C.1. Silizium

Nach dem Sauerstoff ist Silizium das zweithäufigste chemische Element in der Erdkruste. Dabei kommt es zumeist in gebundener Form in Siliziumdioxid sowie silikatischen Mineralien vor. Nach seiner Entdeckung im Jahr 1787 durch Antoine Lavoisier und der späteren Identifizierung als Elementhalbleiter, hat sich Silizium zu einem der am intensivsten studierten Elemente entwickelt. Im Periodensystem der Elemente ist es unter der Ordnungszahl 14 in der 4. Hauptgruppe zu finden. Wie die meisten Elemente der 4. Hauptgruppe kristallisiert auch Silizium in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 5.43 \text{ \AA}$. Tabelle C.1 zeigt einige ausgesuchte physikalische Parameter von kristallinem Silizium.

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Atomgewicht	28.1	u	[203]
Dichte ρ	2.329	g cm^{-3}	[203]
Gitterkonstante a_0	5.431	\AA	[161]
Reihenabstand a_{row}	3.33	\AA	[161]
Lagenabstand d_{111}	3.84	\AA	[161]
Schmelzpunkt T_m	1687	K	[141]
Siedepunkt T_s	3533	K	[236]
Volumen Debye-Temperatur θ_D	674	K	[59]
Oberflächen Debye-Temperatur θ_D	310	K	[65]
spez. Wärmekapazität c_V (75 K)	5.19	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	[165]
Wärmeleitfähigkeit κ (80 K)	13.9	$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$	[68]
long. Schallgeschwindigkeit v_L	8433	m s^{-1}	[52]
transv. Schallgeschwindigkeit v_T	5845	m s^{-1}	[52]

Tabelle C.1.: Ausgesuchte physikalische Eigenschaften von kristallinem Silizium.

Silizium ist ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von $E_g^{\text{indir.}} = 1.17 \text{ eV}$ bei $T = 0 \text{ K}$, sowie einer direkten Bandlücke von $E_g^{\text{dir.}} = 3.4 \text{ eV}$ [21]. Im tr-RHEED Aufbau dient einkristallines Silizium als Substrat. Die zu untersuchende Probenoberfläche

wird dabei optisch durch fs-Laserpulse der Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ ($E = 1.55 \text{ eV}$) angeregt. Im Experiment kann eine Anregung des Substrats durch Überwindung der direkten Bandlücke in guter Näherung ausgeschlossen werden, da es hierzu mindestens einer 3-Photon-Photon-Absorption bedarf. Ferner ist die Anregung über die indirekte Bandlücke ebenfalls ein Prozess mit geringerer Wahrscheinlichkeit, da hierzu der nötige Impulsübertrag durch das Gitter zur Verfügung gestellt werden muss. Die geringe Wahrscheinlichkeit zur optischen Anregung von Silizium durch 800 nm Lichtpulse drückt sich daher in einer hohen Reflektivität von etwa 75 % und einer mittleren Eindringtiefe von 10^4 nm aus [10]. Aufgrund dessen kann im Experiment der oberflächennahe Bereich des Substrats als nahezu transparent angesehen werden, während ein geringer Teil der eingestrahnten Energie zu einer leichten Temperaturerhöhung der ersten $10 \text{ }\mu\text{m}$ des Volumens führt. Die eingebrachte Wärme wird jedoch aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von etwa $14 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 80 K [68] effizient abgeführt [117]. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Erwärmung des Substrats daher vernachlässigt.

C.2. Indium

Indium steht im Periodensystem der Elemente in der 3. Hauptgruppe, 5. Periode und hat die Ordnungszahl 49. Die kristalline Gitterstruktur ist tetragonal raumzentriert mit den Gitterkonstanten $a = 3.25 \text{ Å}$ sowie $c = 4.96 \text{ Å}$ [72]. Es ist ein weiches Schwermetall mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$. Weitere wesentliche physikalische Eigenschaften wurden in Tabelle C.2 zusammengefasst.

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Atomgewicht	114.8	u	[24]
Dichte ρ	7.47	g cm^{-3}	[24]
Gitterkonstante a_0	$a=3.25, c=4.96$	Å	[72]
Schmelzpunkt T_m	430	K	[172]
Siedepunkt T_s	2354	K	[137]
Volumen Debye-Temperatur θ_D	111	K	[24]
Oberflächen Debye-Temperatur θ_D	49	K	[135]
Schallgeschwindigkeit v	2504	m s^{-1}	[101]

Tabelle C.2.: Ausgesuchte physikalische Eigenschaften von kristallinem Indium.

C.3. Probenpräparation

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden aus einem $\langle 111 \rangle$ -orientierten Siliziumwafer (Fehlneigung $< \pm 0.1^\circ$) der Firma *Virginia Semiconductor Inc.* herausgeschnitten. Laut Herstellerspezifikation betrug die Dicke des Wafers $380 \pm 25 \text{ }\mu\text{m}$. Zwecks besserer Leitfähigkeit war das Silizium phosphor-dotiert mit einem spezifischen elektrischen Wi-

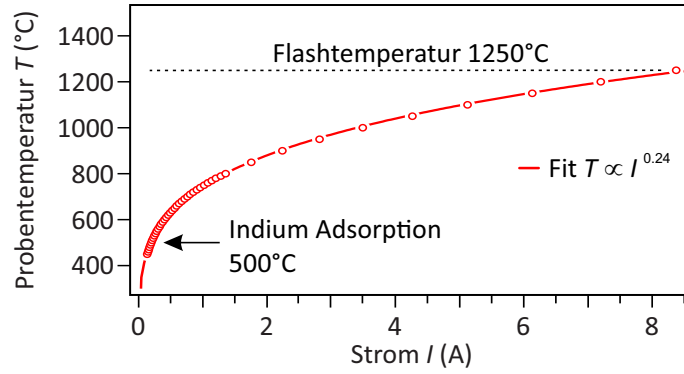


Abbildung C.1.: Temperatur der Si(111)-Probe als Funktion der Stromstärke I . Die Kalibrationskurve wurde dabei mithilfe eines IR-Pyrometers aufgenommen. Wie eingezeichnet, wurden die Proben unmittelbar vor der Indiumadsorption bei 1250 °C bei einem Strom von $I = 8.4$ A geflashed, während des Aufdampfprozesses betrug die Probentemperatur 500 °C. Die durchgezogene Linie zeigt einen phänomenologischen Fit der Form $T(I) = A \cdot I^{0.24}$.

derstand von 0.6–1.0 Ωcm . Vor dem Einbau in den Probenhalter wurden die Oberflächen der etwa 0.2 x 2 cm großen Proben mit einem in reinem Ethanol getränkten, fusselfreien Tuch von beiden Seiten vorsichtig abgewischt. Das Ausgasen erfolgte für mehrere Stunden unter UHV-Bedingungen bei etwa 600 °C durch Direktstromheizung. Um für jede Probe vergleichbare Präparationsbedingungen zu garantieren, wurden im Anschluss an das Ausgasen charakteristische Kalibrationskurven der Probentemperatur als Funktion der Stromstärke aufgenommen (Abbildung C.1). Hierzu wurde ein Infrarotpyrometer (Modell *IGA12*) der Firma *Lumasense* verwendet.

Vor jeder Probenpräparation wurde die Oberflächen des Siliziumkristalls durch dreimaliges Erhitzen von 800 °C auf 1250 °C für jeweils 5 s von Adsorbaten und natürlichen Oxiden befreit (sog. *flash annealing*). Bei einer gut ausgegasteten Probe stieg dabei der Druck innerhalb der Vakuumkammer auf maximal $p_{\text{max.}} < 3 \cdot 10^{-9}$ mbar. Zur Vermeidung von Verspannungen und zwecks besserer Ausbildung der Si(111)(7 × 7)-Struktur beim darauffolgenden Abkühlvorgang, erfolgte dieser nur sehr langsam. Die gewünschte Si(111)(8 × 2)-In Oberfläche wurde schließlich nach einem Rezept von B. Hafke [212] präpariert. Hierzu wurde das Indium zunächst mithilfe eines Elektronenstoßverdampfers in Messposition (vgl. Abb. 2.9) bei einer Probentemperatur von 500 °C für 3 Minuten adsorbiert und anschließend für 1 Minute bei etwa 530 °C ausgeheilt.

Publikationsliste

A. Hanisch-Blicharski, S. Wall, A. Kalus, **T. Frigge** and M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale Heat Transport through Epitaxial Ultrathin Hetero Films: Bi(111)/Si(001) and Bi(111)/Si(111)*, MRS Proceedings MRS **1404** (2012)

A. Hanisch-Blicharski, B. Krenzer, S. Wall, A. Kalus, **T. Frigge**, M. Horn-von Hoegen, *Heat Transport through Interfaces with and without Misfit Dislocation Arrays*, Journal of Materials Research **27** (2012), pp. 2718-2723

A. Hanisch-Blicharski, A. Janzen, B. Krenzer, S. Wall, F. Klasing, A. Kalus, **T. Frigge**, M. Kammler and M. Horn-von Hoegen, *Ultra-fast electron diffraction at surfaces: From nanoscale heat transport to driven phase transitions*, Ultramicroscopy **127** (2013), pp. 2-8

T. Frigge, A. Kalus, F. Klasing, M. Kammler, A. Hanisch-Blicharski and M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale heat transport in self-organized Ge clusters on Si(001)*, MRS Proceedings **1456** (2013)

P. Zhou, C. Streubühr, A. Kalus, **T. Frigge**, S. Wall, A. Hanisch-Blicharski, M. Kammler, M. Ligges, U. Bovensiepen, D. von der Linde and M. Horn-von Hoegen, *Ultrafast time resolved reflection high energy electron diffraction with tilted pump pulse fronts*, EPJ Web of Conferences **41** (2013), pp. 10016-1-10016-3

T. Frigge, S. Wall, B. Krenzer, St. Wippermann, S. Sanna, F. Klasing, A. Hanisch-Blicharski, M. Kammler, W. G. Schmidt, and M. Horn-von Hoegen, *Reply on „An Atomistic picture of charge density wave formation at surfaces“*, Physical Review Letters **111** (2013), 149602

F. Klasing, **T. Frigge**, B. Hafke, S. Wall, B. Krenzer, A. Hanisch-Blicharski, and M. Horn-von Hoegen, *Hysteresis proves that the In/Si(111) (8x2) to (4x1) phase transition is first-order*, Physical Review B **89** (2014), 121107

T. Frigge, B. Hafke, V. Tinnemann, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale heat transport from Ge hut, dome and relaxed clusters on Si(001) measured by ultrafast electron diffraction*, Applied Physics Letters **106** (2015), 053108

T. Frigge, B. Hafke, V. Tinnemann, T. Witte and M. Horn-von Hoegen, *Spot profile analysis and lifetime mapping in ultrafast electron diffraction: Lattice excitation of self-organized Ge nanostructures on Si(001)*, Structural Dynamics **2** (2015), 035101

T. Frigge, B. Hafke, V. Tinnemann, T. Witte, B. Krenzer and M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale thermal transport in selforganized epitaxial Ge nanostructures on Si(001)*, Semiconductor Science and Technology **30** (2015), 105027

Eigene Tagungsbeiträge

T. Frigge, A. Hanisch-Blicharski, A. Kalus, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale heat transport from self-organized germanium hut and dome clusters into silicon substrates*, MRS Spring Meeting & Exhibit, 9.-13. April 2012, San Francisco, Kalifornien, USA (Vortrag)

T. Frigge, A. Hanisch-Blicharski, A. Kalus, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale heat transport from self-organized germanium hut and dome clusters into silicon substrates*, XIV International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, 8.-12. Juli 2012, Ann Arbor, Michigan, USA (Vortrag)

T. Frigge, N. Tinnemann, A. Kalus, A. Hanisch-Blicharski, P. Zhou, C. Streubühr, D. von der Linde, U. Bovensiepen, B. Krenzer, Michael Horn-von Hoegen, *Ultrafast Processes on Surfaces Studied by Time-Resolved Reflection High Energy Electron Diffraction*, Workshop on Ultrafast Electron Sources for Diffraction and Microscopy applications, 12.-14. Dezember 2012, University of California, Los Angeles, USA (Vortrag)

T. Frigge, A. Hanisch-Blicharski, B. Krenzer, V. Tinnemann, A. Kalus, F. Klasing, M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale Heat Transport from Self-Organized Ge Hut and Dome Clusters into Si(001)*, DPG Frühjahrstagung, 10.-15. März 2013, Regensburg, Deutschland (Vortrag)

T. Frigge, B. Krenzer, V. Tinnemann, F. Klasing, A. Kalus, A. Hanisch-Blicharski, M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale Heat Transport from Self-Organized Ge Hut and Dome Clusters into Si(001)*, MRS Spring Meeting & Exhibit, 1.-5. April 2013, San Francisco, Kalifornien, USA (Vortrag)

T. Frigge, B. Krenzer, V. Tinnemann, F. Klasing, A. Kalus, A. Hanisch-Blicharski, M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale Heat Transport from Self-Organized Ge Hut and Dome Clusters into Si(001)*, MRS Spring Meeting & Exhibit, 1.-5. April 2013, San Francisco, Kalifornien, USA (Poster)

T. Frigge, B. Krenzer, V. Tinnemann, A. Kalus, F. Klasing, M. Kammler, A. Hanisch-Blicharski, M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale Heat Transport from Self-Organised Ge Hut- and Dome-Clusters into Si(001)*, 529. WE-Heraeus-Seminar: Thermal Transport at the Nanoscale, 07.-10. April 2013, Physikzentrum Bad Honnef, Deutschland (Poster)

T. Frigge, B. Krenzer, B. Hafke, S. Wall, A. Hanisch-Blicharski, F. Klasing, M. Horn-von Hoegen, *Kinetics and Dynamics of the Photo-Induced $(8\times 2)\leftrightarrow(4\times 1)$ Peierls-Like Phase Transition of the In/Si(111) System*, Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena, 08.-13. Juni 2014, Bled, Slowenien (Poster)

T. Frigge, B. Hafke, B. Krenzer, M. Horn-von Hoegen, *Initial Dynamics of the Photo Induced $(8\times 2)\leftrightarrow(4\times 1)$ Peierls-like Phase Transition of the In/Si(111) System*, 4th Banff Meeting on Structural Dynamics, Ultrafast Dynamics with X-Rays and Electrons, 15.-18. Februar 2015, Banff, Alberta, Kanada (Vortrag)

T. Frigge, B. Krenzer, C. Streubühr, P. Zhou, M. Ligges, D. von der Linde, U. Bovensiepen, M. Horn-von Hoegen, *Initial Dynamics of the Photo Induced $(8\times 2)\leftrightarrow(4\times 1)$ Peierls-like Phase Transition of the In/Si(111) System*, DPG Frühjahrstagung, 15.-20. März 2015, Berlin, Deutschland (Vortrag)

T. Frigge, B. Hafke, B. Krenzer, C. Streubühr, P. Zhou, M. Ligges, D. von der Linde, U. Bovensiepen, M. Horn-von Hoegen, *Initial Dynamics of the Photo Induced $(8\times 2)\leftrightarrow(4\times 1)$ Peierls-like Phase Transition of the In/Si(111) System*, Symposium: Low dimensional order mediated by interfaces, 07.-10. April 2015, Hannover, Deutschland (Poster)

T. Frigge, B. Hafke, B. Krenzer, C. Streubühr, P. Zhou, M. Ligges, D. von der Linde, U. Bovensiepen, M. Horn-von Hoegen, *Ultrafast Structural Dynamics of Photo Induced Phase Transitions on Surfaces Observed by fs-RHEED*, Ultrafast Surface Dynamics 9, 25.-29. Mai 2015, Lake Biwa, Japan (Vortrag)

T. Frigge, B. Hafke, T. Witte, B. Krenzer, M. Horn-von Hoegen, *Beyond thermal equilibrium: ultrafast non-thermal melting of a surface CDW in the In/Si(111) atomic-wire system*, DPG Frühjahrstagung, 7.-11. März 2016, Regensburg, Deutschland (Vortrag)

Literaturverzeichnis

- [1] ABUKAWA, T., SASAKI, M., HISAMATSU, F., GOTO, T., KINOSHITA, T., KAKIZAKI, A., AND KONO, S. Surface electronic structure of a single-domain Si(111)4x1-In-surface: a synchrotron radiation photoemission study. *Surface Science* 325 (1995), 33 – 44.
- [2] ABUKAWA, T., SASAKI, M., HISAMATSU, F., NAKAMURA, M., KINOSHITA, T., KAKIZAKI, A., GOTO, T., AND KONO, S. Core-level photoemission study of the Si(111)4x1-In surface. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 80 (1996), 233 – 236. Proceedings of the 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.
- [3] AESCHLIMANN, M., HULL, E., CAO, J., SCHMUTTENMAER, C. A., JAHN, L. G., GAO, Y., ELSAYED-ALI, H. E., MANTELL, D. A., AND SCHEINFELD, M. R. A picosecond electron gun for surface analysis. *Review of Scientific Instruments* 66, 2 (1995), 1000–1009.
- [4] AHN, J. R., BYUN, J. H., KIM, J. K., AND YEOM, H. W. Absence of dynamic fluctuation in metallic In chains on Si(111): Core-level and valence-band photoemission study. *Phys. Rev. B* 75 (Jan 2007), 033313.
- [5] AHN, J. R., BYUN, J. H., KOH, H., ROTENBERG, E., KEVAN, S. D., AND YEOM, H. W. Mechanism of Gap Opening in a Triple-Band Peierls System: In Atomic Wires on Si. *Phys. Rev. Lett.* 93 (Aug 2004), 106401.
- [6] AHN, J. R., KANG, P. G., RYANG, K. D., AND YEOM, H. W. Coexistence of Two Different Peierls Distortions within an Atomic Scale Wire: Si(553)-Au. *Phys. Rev. Lett.* 95 (Oct 2005), 196402.
- [7] AIYAMA, T., AND INO, S. {RHEED} observation of the Si(111)($\sqrt{31}\times\sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ -In structure. *Surface Science* 82, 2 (1979), L585 – L588.
- [8] ANISIMOV, S. I., KAPELIOVICH, B. L., AND PEREL'MAN, T. L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys.-JETP* 39, 2 (1974), 375.
- [9] ANISIMOV, S. I., AND RETHFELD, B. Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal. *Proc. SPIE* 3093 (1997), 192–203.

- [10] ASPNES, D. E., AND STUDNA, A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B* 27 (Jan 1983), 985–1009.
- [11] AVILA, J., MASCARAQUE, A., MICHEL, E. G., ASENSIO, M. C., LELAY, G., ORTEGA, J., PÉREZ, R., AND FLORES, F. Dynamical Fluctuations as the Origin of a Surface Phase Transition in Sn/Ge(111). *Phys. Rev. Lett.* 82 (Jan 1999), 442–445.
- [12] BABA, S., HIRAYAMA, H., ZHOU, J., AND KINBARA, A. Adatoms of Indium on Si(111) surfaces: Application of reflection high energy electron diffraction to desorption experiments. *Thin Solid Films* 90, 1 (1982), 57 – 61.
- [13] BABA, S., KAWAJI, M., AND KINBARA, A. Isothermal desorption of indium from $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In and $\sqrt{3}$ -In on Silicon (111) surfaces. *Surface Science* 85, 1 (1979), 29 – 36.
- [14] BAUER, M., AND AESCHLIMANN, M. Dynamics of excited electrons in metals, thin films and nanostructures. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 124 (2002), 225 – 243. Frontiers in photoemission spectroscopy of solids and surfaces.
- [15] BAUER, M., PAWLIK, S., AND AESCHLIMANN, M. Resonance lifetime and energy of an excited Cs state on Cu(111). *Phys. Rev. B* 55 (Apr 1997), 10040–10043.
- [16] BÄUERLE, F., MÖNCH, W., AND HENZLER, M. Correlation of electronic surface properties and surface structure on cleaved silicon surfaces. *Journal of Applied Physics* 43, 10 (1972), 3917–3919.
- [17] BEAUD, P., CAVIEZEL, A., MARIAGER, S., RETTIG, L., INGOLD, G., DORNES, C., HUANG, S., JOHNSON, J., RADOVIC, M., HUBER, T., KUBACKA, T., FERRER, A., LEMKE, H., CHOLLET, M., ZHU, D., GLOWNIA, J., SIKORSKI, M., ROBERT, A., WADATI, H., NAKAMURA, M., KAWASAKI, M., TOKURA, Y., JOHNSON, S., AND STAUB, U. A time-dependent order parameter for ultrafast photoinduced phase transitions. *Nature materials* 13, 10 (2014), 923–927.
- [18] BEAUD, P., JOHNSON, S. L., VOROBEOVA, E., STAUB, U., SOUZA, R. A. D., MILNE, C. J., JIA, Q. X., AND INGOLD, G. Ultrafast Structural Phase Transition Driven by Photoinduced Melting of Charge and Orbital Order. *Phys. Rev. Lett.* 103 (Oct 2009), 155702.
- [19] BECKER, P. C., FRAGNITO, H. L., CRUZ, C. H. B., FORK, R. L., CUNNINGHAM, J. E., HENRY, J. E., AND SHANK, C. V. Femtosecond Photon Echoes from Band-to-Band Transitions in GaAs. *Phys. Rev. Lett.* 61 (Oct 1988), 1647–1649.

- [20] BINNIG, G., ROHRER, H., GERBER, C., AND WEIBEL, E. 7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.* 50 (Jan 1983), 120–123.
- [21] BLUDAU, W., ONTON, A., AND HEINKE, W. Temperature dependence of the band gap of silicon. *Journal of Applied Physics* 45, 4 (1974), 1846–1848.
- [22] BUNK, O., FALKENBERG, G., ZEYSING, J. H., LOTTERMOSER, L., JOHNSON, R. L., NIELSEN, M., BERG-RASMUSSEN, F., BAKER, J., AND FEIDENHANS’L, R. Structure determination of the Indium-induced Si(111) – (4×1) reconstruction by surface x-ray diffraction. *Phys. Rev. B* 59 (May 1999), 12228–12231.
- [23] CHANDOLA, S., HINRICHS, K., GENSCHE, M., ESSER, N., WIPPERMANN, S., SCHMIDT, W. G., BECHSTEDT, F., FLEISCHER, K., AND MCGILP, J. F. Structure of Si(111)-In Nanowires Determined from the Midinfrared Optical Response. *Phys. Rev. Lett.* 102 (Jun 2009), 226805.
- [24] CHANDRASEKHAR, B. S., AND RAYNE, J. A. Elastic Constants of Indium from 1.4° to 300°K. *Phys. Rev.* 124 (Nov 1961), 1011–1014.
- [25] CHANG, C.-C., KUO, H.-S., HWANG, I.-S., AND TSONG, T. T. A fully coherent electron beam from a noble-metal covered W(111) single-atom emitter. *Nanotechnology* 20, 11 (2009), 115401.
- [26] CHATELAIN, R. P., MORRISON, V. R., GODBOUT, C., AND SIWICK, B. J. Ultrafast electron diffraction with radio-frequency compressed electron pulses. *Applied Physics Letters* 101, 8 (2012).
- [27] CHATELAIN, R. P., MORRISON, V. R., KLARENAAR, B. L. M., AND SIWICK, B. J. Coherent and Incoherent Electron-Phonon Coupling in Graphite Observed with Radio-Frequency Compressed Ultrafast Electron Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* 113 (Dec 2014), 235502.
- [28] CHENG, T. K., BRORSON, S. D., KAZEROONIAN, A. S., MOODERA, J. S., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., AND IPPEN, E. P. Impulsive excitation of coherent phonons observed in reflection in bismuth and antimony. *Applied Physics Letters* 57, 10 (1990), 1004–1006.
- [29] CHENG, T. K., VIDAL, J., ZEIGER, H. J., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., AND IPPEN, E. P. Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in Sb, Bi, Te, and TiO₃. *Applied Physics Letters* 59, 16 (1991), 1923–1925.
- [30] CHO, J.-H., OH, D.-H., KIM, K. S., AND KLEINMAN, L. Weakly correlated one-dimensional indium chains on Si(111). *Phys. Rev. B* 64 (Nov 2001), 235302.

- [31] CORNELISON, D. M., WORTHINGTON, M. S., AND TSONG, I. S. T. Si(111)(4x1)-In surface reconstruction studied by impact-collision ion-scattering spectrometry. *Phys. Rev. B* *43* (Feb 1991), 4051–4056.
- [32] COWLEY, R. Structural phase transitions I. Landau theory. *Advances in Physics* *29*, 1 (1980), 1–110.
- [33] CURTIS, J. P., AND CARROLL, J. E. Autocorrelation systems for the measurement of picosecond pulses from injection lasers. *International Journal of Electronics* *60*, 1 (1986), 87–111.
- [34] DATASHEET. APD 3040FM 12/10/8 1 60:1 EDR P20 6FL. Tech. rep., Burle Industries, Inc. Procedures and Specifications, 2001.
- [35] DAVISSON, C., AND GERMER, L. H. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Phys. Rev.* *30* (Dec 1927), 705–740.
- [36] DE BROGLIE, L. For his discovery of the wave nature of electrons. In *The Nobel Prize in Physics 1929* (1929).
- [37] DEBYE, P. Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. *Annalen der Physik* *348*, 1 (1913), 49–92.
- [38] DEKORSKY, T., KÜTT, W., PFEIFER, T., AND KURZ, H. Coherent Control of LO-Phonon Dynamics in Opaque Semiconductors by Femtosecond Laser Pulses. *EPL (Europhysics Letters)* *23*, 3 (1993), 223.
- [39] DEMTRÖDER, W. *Laserspektroskopie* *2*, 6 ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [40] DHAR, L., ROGERS, J. A., AND NELSON, K. A. Time-resolved vibrational spectroscopy in the impulsive limit. *Chemical Reviews* *94*, 1 (1994), 157–193.
- [41] DOVE, M. *Introduction to Lattice Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge New York, 1993.
- [42] DOVE, M. Theory of displacive phase transitions in minerals. *American Mineralogist* *82* (1997), 213–244.
- [43] DOYLE, P. A., AND TURNER, P. S. Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors. *Acta Crystallographica Section A* *24*, 3 (May 1968), 390–397.
- [44] DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik* *3* (1900), 566–613.
- [45] DRUDE, P. Zur Ionentheorie der Metalle. *Annalen der Physik* *1* (1900), 556.

- [46] DUDA, J. C., BEECHEM, T. E., SMOYER, J. L., NORRIS, P. M., AND HOPKINS, P. E. Role of dispersion on phononic thermal boundary conductance. *Journal of Applied Physics* 108, 7 (2010).
- [47] EGERTON, R. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, 2005.
- [48] EICHBERGER, M., ERASMUS, N., HAUPT, K., KASSIER, G., VON FLOTOW, A., DEMSAR, J., AND SCHWOERER, H. Femtosecond streaking of electron diffraction patterns to study structural dynamics in crystalline matter. *Applied Physics Letters* 102, 12 (2013), –.
- [49] EL-KAREH, A., AND EL-KAREH, J. *Electron Beams, Lenses and Optics. Volume 1 (v. 1)*. Academic Press Inc, 1970.
- [50] ELSAYED ALI, H. E. Surface Debye temperature measurement with reflection high energy electron diffraction. *Journal of Applied Physics* 79, 9 (1996), 6853–6857.
- [51] ELSAYED-ALI, H. E., NORRIS, T. B., PESSOT, M. A., AND MOUROU, G. A. Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper. *Phys. Rev. Lett.* 58 (Mar 1987), 1212–1215.
- [52] EVERY, A. G., AND SACHSE, W. Determination of the elastic constants of anisotropic solids from acoustic-wave group-velocity measurements. *Phys. Rev. B* 42 (Nov 1990), 8196–8205.
- [53] FARÍAS, D., KAMIŃSKI, W., LOBO, J., ORTEGA, J., HULPKE, E., PÉREZ, R., FLORES, F., AND MICHEL, E. G. Phonon Softening, Chaotic Motion, and Order-Disorder Transition in Sn/Ge(111). *Phys. Rev. Lett.* 91 (Jul 2003), 016103.
- [54] FINNEY, M., NORRIS, C., HOWES, P., JAMES, M., MACDONALD, J., JOHNSON, A., AND VLIEG, E. The growth and atomic structure of the Si(111)-Indium interface studied by surface X-ray diffraction. *Physica B: Condensed Matter* 198, 1 (1994), 246 – 248.
- [55] FINNEY, M., NORRIS, C., HOWES, P., AND VLIEG, E. The growth of indium on the Si(111) surface studied by X-ray reflectivity and Auger electron spectroscopy. *Surface Science* 277, 3 (1992), 330 – 336.
- [56] FLEISCHER, K., CHANDOLA, S., ESSER, N., AND MCGILP, J. F. Optical properties of indium nanowires - an adsorption study. *physica status solidi (b)* 242, 13 (2005), 2655–2663.
- [57] FLEISCHER, K., CHANDOLA, S., ESSER, N., RICHTER, W., AND MCGILP, J. F. Surface phonons of the Si(111) : In-(4 × 1) and (8 × 2) phases. *Phys. Rev. B* 76 (Nov 2007), 205406.

- [58] FLORIO, J., AND ROBERTSON, W. Phase transformations of the Si(111) surface. *Surface Science* 22, 2 (1970), 459 – 464.
- [59] FLUBACHER, P., LEADBETTER, A. J., AND MORRISON, J. A. The heat capacity of pure silicon and germanium and properties of their vibrational frequency spectra. *Philosophical Magazine* 4, 39 (1959), 273–294.
- [60] FRIGGE, T., WALL, S., KRENZER, B., WIPPERMANN, S., SANNA, S., KLASING, F., HANISCH-BLICHARSKI, A., KAMMLER, M., SCHMIDT, W. G., AND HORN-VON HOEGEN, M. Frigge *et al.* reply:. *Phys. Rev. Lett.* 111 (Oct 2013), 149602.
- [61] FRITZ, D. M., REIS, D. A., ADAMS, B., AKRE, R. A., ARTHUR, J., BLOME, C., BUCKSBAUM, P. H., CAVALIERI, A. L., ENGEMANN, S., FAHY, S., FALCONE, R. W., FUOSS, P. H., GAFFNEY, K. J., GEORGE, M. J., HAJDU, J., HERTLEIN, M. P., HILLYARD, P. B., HORN-VON HOEGEN, M., KAMMLER, M., KASPAR, J., KIENBERGER, R., KREJCIK, P., LEE, S. H., LINDENBERG, A. M., MCFARLAND, B., MEYER, D., MONTAGNE, T., MURRAY, . D., NELSON, A. J., NICOUL, M., PAHL, R., RUDATI, J., SCHLARF, H., SIDDONS, D. P., SOKOLOWSKI-TINTEN, K., TSCHENTSCHER, T., VON DER LINDE, D., AND HASTINGS, J. B. Ultrafast Bond Softening in Bismuth: Mapping a Solid’s Interatomic Potential with X-rays. *Science* 315, 5812 (2007), 633–636.
- [62] FRÖHLICH, H. On the Theory of Superconductivity: The One-Dimensional Case. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 223, 1154 (1954), 296–305.
- [63] FUCHS, H. *Spektral hochaufgelöste Untersuchung von Pikosekundenimpulsen aus modengekoppelten Hochleistungsdiodelnaser Oszillator-Verstärker-Systemen mit der Methode des Frequency Resolved Optical Gating*, 1 ed. Civillier Verlag, Göttingen, 2005.
- [64] FUKAYA, Y., HASHIMOTO, M., KAWASUSO, A., AND ICHIMIYA, A. Surface structure of Si(111)(8 x 2)-In determined by reflection high-energy positron diffraction. *Surface Science* 602, 14 (2008), 2448 – 2452.
- [65] FUKAYA, Y., KAWASUSO, A., HAYASHI, K., AND ICHIMIYA, A. Precise determination of surface Debye-temperature of Si(111)-(7x7) surface by reflection high-energy positron diffraction. *Applied Surface Science* 237 (2004), 29 – 33. Proceedings of the Seventh International Symposium on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures.
- [66] GALANTI, M., GOTT, R., AND RENAUD, J. F. A High Resolution, High Sensitivity Channel Plate Image Intensifier for Use in Particle Spectrographs. *Review of Scientific Instruments* 42, 12 (1971), 1818–1822.

- [67] GALLUS, O., PILLO, T., HENGESBERGER, M., SEGOVIA, P., AND BAER, Y. A system with a complex phase transition: Indium chains on Si(111). *Eur. Phys. J. B* 20 (2001), 313–219.
- [68] GLASSBRENNER, C. J., AND SLACK, G. A. Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point. *Phys. Rev.* 134 (May 1964), A1058–A1069.
- [69] GONZÁLEZ, C., FLORES, F., AND ORTEGA, J. Soft Phonon, Dynamical Fluctuations, and a Reversible Phase Transition: Indium Chains on Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 96 (Apr 2006), 136101.
- [70] GONZÁLEZ, C., GUO, J., ORTEGA, J., FLORES, F., AND WEITERING, H. H. Mechanism of the Band Gap Opening across the Order-Disorder Transition of Si(111)(4 × 1)-In. *Phys. Rev. Lett.* 102 (Mar 2009), 115501.
- [71] GONZÁLEZ, C., ORTEGA, J., AND FLORES, F. Metal-insulator transition in one-dimensional In-chains on Si(111): combination of a soft shear distortion and a double-band Peierls instability. *New Journal of Physics* 7, 1 (2005), 100.
- [72] GRAHAM, J., MOORE, A., AND RAYNOR, G. The effect of temperature on the lattice spacings of indium. *J. Inst. Metals* 84 (1955), 86.
- [73] GROSS, R., AND MARX, A. *Festkörperphysik*. De Gruyter, Berlin, 2014.
- [74] GRÜNER, G. The dynamics of charge-density waves. *Rev. Mod. Phys.* 60 (Oct 1988), 1129–1181.
- [75] GRÜNER, G. *Density Waves in Solids*. Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [76] GUO, J., LEE, G., AND PLUMMER, E. W. Intertwined Electronic and Structural Phase Transitions in the In/Si(111) Interface. *Phys. Rev. Lett.* 95 (Jul 2005), 046102.
- [77] HANEMAN, D. Surfaces of silicon. *Reports on Progress in Physics* 50, 8 (1987), 1045.
- [78] HANISCH, A., KRENZER, B., PELKA, T., MÖLLENBECK, S., AND HORN-VON HOEGEN, M. Thermal response of epitaxial thin Bi films on Si(001) upon femto-second laser excitation studied by ultrafast electron diffraction. *Phys. Rev. B* 77 (Mar 2008), 125410.
- [79] HARB, M., ERNSTORFER, R., HEBEISEN, C. T., SCIAINI, G., PENG, W., DARTIGALONGUE, T., ERIKSSON, M. A., LAGALLY, M. G., KRUGLIK, S. G., AND

- MILLER, R. J. D. Electronically Driven Structure Changes of Si Captured by Femtosecond Electron Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* 100 (Apr 2008), 155504.
- [80] HARDY, K., PARKER, F., AND WALKER, J. A better approximation to the Debye-Waller factor. *Nuclear Instruments and Methods* 86, 1 (1970), 171 – 172.
- [81] HASE, M., KITAJIMA, M., NAKASHIMA, S.-I., AND MIZOGUCHI, K. Dynamics of Coherent Anharmonic Phonons in Bismuth Using High Density Photoexcitation. *Phys. Rev. Lett.* 88 (Jan 2002), 067401.
- [82] HASE, M., MIZOGUCHI, K., HARIMA, H., NAKASHIMA, S., TANI, M., SAKAI, K., AND HANGYO, M. Optical control of coherent optical phonons in bismuth films. *Applied Physics Letters* 69, 17 (1996), 2474–2476.
- [83] HASEGAWA, S. Surface One-Dimensional Structures. *Chin. J. Phys.* 45, 4 (2007), 385–411.
- [84] HASHIMOTO, M., FUKAYA, Y., KAWASUSO, A., AND ICHIMIYA, A. Phase Transition of In/Si(111) Surface Studied by Reflection High-Energy Positron Diffraction. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 7 (2009), 436–440.
- [85] HATTA, S., OHTSUBO, Y., ARUGA, T., MIYAMOTO, S., OKUYAMA, H., TAJIRI, H., AND SAKATA, O. Dynamical fluctuations in In nanowires on Si(111). *Phys. Rev. B* 84 (Dec 2011), 245321.
- [86] HATTA, S., OKUYAMA, H., NISHIJIMA, M., AND ARUGA, T. Temperature dependence of the charge-density-wave energy gap on In/Cu(001). *Phys. Rev. B* 71 (Jan 2005), 041401.
- [87] HEIMANN, R. B. *Classic and advanced ceramics from fundamentals to applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [88] HENZLER, M., AND GÖPEL, W. *Oberflächenphysik des Festkörpers (Teubner Studienbücher Physik) (German Edition)*. Vieweg+Teubner Verlag, 1994.
- [89] HIRAYAMA, H., BABA, S., AND KINBARA, A. Electron energy loss measurements of In/Si(111) superstructures: Correlation of the spectra with surface superstructures. *Applied Surface Science* 33 (1988), 193 – 198.
- [90] HOHLFELD, J., WELLERSHOFF, S.-S., GÜDDE, J., CONRAD, U., JÄHNKE, V., AND MATTHIAS, E. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. *Chemical Physics* 251 (2000), 237 – 258.
- [91] HOPKINS, P. E., DUDA, J. C., AND NORRIS, P. M. Anharmonic Phonon Interactions at Interfaces and Contributions to Thermal Boundary Conductance. *J. Heat Transfer* 133, 6 (2011), 062401.

- [92] HORIO, Y. Zero-Loss Reflection High-Energy Electron Diffraction Patterns and Rocking Curves of the Si(111)7x7 Surface Obtained by Energy Filtering. *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996), 3559–3564.
- [93] HORIO, Y., HASHIMOTO, Y., AND ICHIMIYA, A. A new type of RHEED apparatus equipped with an energy filter. *Applied Surface Science* 100-101 (1996), 292 – 296.
- [94] HORN-VON HOEGEN, M. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysis low energy electron diffraction. *Zeitschrift für Kristallographie* 214 (1999), 684–721.
- [95] ICHIMIYA, A., AND COHEN, P. I. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, 2004.
- [96] ISHIOKA, K., KITAJIMA, M., AND MISOCHKO, O. V. Temperature dependence of coherent A1g and Eg phonons of Bismuth. *Journal of Applied Physics* 100, 9 (2006).
- [97] JAEGER, G. The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution. *Archive for History of Exact Sciences* 53, 1 (1998), 51–81.
- [98] JANZEN, A. *Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [99] JANZEN, A., KRENZER, B., HEINZ, O., ZHOU, P., THIEN, D., HANISCH, A., MEYER ZU HERINGDORF, F.-J., VON DER LINDE, D., AND HORN-VON HOEGEN, M. A pulsed electron gun for ultrafast electron diffraction at surfaces. *Review of Scientific Instruments* 78, 1 (2007), –.
- [100] JESSE, K. *Femtosekundenlaser: Einführung in die Technologie der ultrakurzen Lichtimpulse*. Springer, 2005.
- [101] KAMIOKA, H. Change of Ultrasonic Wave Velocity in Indium near the Melting Point. *Journal of the Physical Society of Japan* 52, 8 (1983), 2784–2789.
- [102] KANAGAWA, T., HOBARA, R., MATSUDA, I., TANIKAWA, T., NATORI, A., AND HASEGAWA, S. Anisotropy in Conductance of a Quasi-One-Dimensional Metallic Surface State Measured by a Square Micro-Four-Point Probe Method. *Phys. Rev. Lett.* 91 (Jul 2003), 036805.
- [103] KAPITZA, P. The study of heat transfer in helium II. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 4 (1941), 181.
- [104] KASSIER, G., ERASMUS, N., HAUPT, K., BOSHOFF, I., SIEGMUND, R., COELHO, S., AND SCHWOERER, H. Photo-triggered pulsed cavity compressor for bright

- electron bunches in ultrafast electron diffraction. *Applied Physics B* 109, 2 (2012), 249–257.
- [105] KASSIER, G. H., HAUPT, K., ERASMUS, N., ROHWER, E. G., AND SCHWOERER, H. Achromatic reflectron compressor design for bright pulses in femtosecond electron diffraction. *Journal of Applied Physics* 105, 11 (2009), –.
- [106] KASSIER, G. H., HAUPT, K., ERASMUS, N., ROHWER, E. G., VON BERGMANN, H. M., SCHWOERER, H., COELHO, S. M. M., AND AURET, F. D. A compact streak camera for 150 fs time resolved measurement of bright pulses in ultrafast electron diffraction. *Review of Scientific Instruments* 81, 10 (2010), –.
- [107] KAWAJI, M., BABA, S., AND KINBARA, A. Superstructures of submonolayer indium films on silicon (111)7 surfaces. *Applied Physics Letters* 34, 11 (1979), 748–749.
- [108] KELLER, U. 2.1 ultrafast solid-state lasers. In *Laser Physics and Applications*, G. Herziger, H. Weber, and R. Poprawe, Eds., vol. 11 of *Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies*. Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 33–167.
- [109] KELLER, U., MILLER, D. A. B., BOYD, G. D., CHIU, T. H., FERGUSON, J. F., AND ASOM, M. T. Solid-state low-loss intracavity saturable absorber for Nd:YLF lasers: an antiresonant semiconductor Fabry–Perot saturable absorber. *Opt. Lett.* 17, 7 (Apr 1992), 505–507.
- [110] KIM, H.-J., AND CHO, J.-H. Driving Force of Phase Transition in Indium Nanowires on Si(111). *Phys. Rev. Lett.* 110 (Mar 2013), 116801.
- [111] KITTEL, C. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissensch.Vlg, 2005.
- [112] KLASING, F. *Indium on Silicon(111): Low-energy electron diffraction experiments and simulations on the striped (8x2) surface reconstruction and on the (4x1)↔(8x2) phase-transition*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2014.
- [113] KLASING, F., FRIGGE, T., HAFKE, B., KRENZER, B., WALL, S., HANISCH-BLICHARSKI, A., AND HORN-VON HOEGEN, M. Hysteresis proves that the In/Si(111) (8 × 2) to (4 × 1) phase transition is first-order. *Phys. Rev. B* 89 (Mar 2014), 121107.
- [114] KLINGELHOEFER, G., WIACKER, H., AND KANKELEIT, E. Measurement of the detection efficiency of microchannel plates for 1 - 15 keV electrons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 247, 2 (1986), 379 – 384.

- [115] KRAFT, J., RAMSEY, M. G., AND NETZER, F. P. Surface reconstructions of In on Si(111). *Phys. Rev. B* 55 (Feb 1997), 5384–5393.
- [116] KRAFT, J., SURNEV, S., AND NETZER, F. The structure of the indium-Si(111) (7x3) monolayer surface. *Surface Science* 340 (1995), 36 – 48.
- [117] KRENZER, B., HANISCH, A., AND VON HOEGEN, M. H. Heat Transport in Nanoscale Heterosystems: A Numerical and Analytical Study. *Journal of Nanomaterials* 2008 (2008), 590609.
- [118] KRENZER, B., HANISCH-BLICHARSKI, A., SCHNEIDER, P., PAYER, T., MÖLLENBECK, S., OSMANI, O., KAMMLER, M., MEYER, R., AND HORN-VON HOEGEN, M. Phonon confinement effects in ultrathin epitaxial bismuth films on silicon studied by time-resolved electron diffraction. *Phys. Rev. B* 80 (Jul 2009), 024307.
- [119] KUMPF, C., BUNK, O., ZEYSING, J. H., SU, Y., NIELSEN, M., JOHNSON, R. L., FEIDENHANS'L, R., AND BECHGAARD, K. Low-Temperature Structure of Indium Quantum Chains on Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 85 (Dec 2000), 4916–4919.
- [120] LANDAU, L. On the Theory of Phase Transitions. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 7 (1937), 19–32.
- [121] LANDAU, L. D., AND LIFSCHITZ, E. *Lehrbuch der Theoretischen Physik V: Statistische Physik I*, 3 ed. Akad.-Verl, Berlin, 1987.
- [122] LANDER, J. Chemisorption and ordered surface structures. *Surface Science* 1, 2 (1964), 125 – 164.
- [123] LANDER, J., AND MORRISON, J. Surface reactions of silicon with aluminum and with indium. *Surface Science* 2 (1964), 553 – 565.
- [124] LANDER, J. J., GOBELI, G. W., AND MORRISON, J. Structural Properties of Cleaved Silicon and Germanium Surfaces. *Journal of Applied Physics* 34, 8 (1963), 2298–2306.
- [125] LANDER, J. J., AND MORRISON, J. Surface Reactions of Silicon (111) with Aluminum and Indium. *Journal of Applied Physics* 36, 5 (1965), 1706–1713.
- [126] LATYSHEV, A., ASEEV, A., KRASILNIKOV, A., AND STENIN, S. Reflection electron microscopy study of structural transformations on a clean silicon surface in sublimation, phase transition and homoepitaxy. *Surface Science* 227, 1 (1990), 24 – 34.
- [127] LEE, G., YU, S.-Y., KIM, H., AND KOO, J.-Y. Defect-induced perturbation on Si(111)4x1-In: Period-doubling modulation and its origin. *Phys. Rev. B* 70 (Sep 2004), 121304.

- [128] LEE, G., YU, S.-Y., SHIM, H., LEE, W., AND KOO, J.-Y. Roles of defects induced by hydrogen and oxygen on the structural phase transition of $\text{Si}(111)4 \times 1$ -In. *Phys. Rev. B* 80 (Aug 2009), 075411.
- [129] LEE, P., RICE, T., AND ANDERSON, P. Conductivity from charge or spin density waves. *Solid State Communications* 14, 8 (1974), 703 – 709.
- [130] LEE, S. S., AHN, J. R., KIM, N. D., MIN, J. H., HWANG, C. G., CHUNG, J. W., YEOM, H. W., RYJKOV, S. V., AND HASEGAWA, S. Adsorbate-Induced Pinning of a Charge-Density Wave in a Quasi-1D Metallic Chains: Na on the In/Si(111) – (4×1) Surface. *Phys. Rev. Lett.* 88 (Apr 2002), 196401.
- [131] LENT, C., AND COHEN, P. Diffraction from stepped surfaces. *Surface Science* 139, 1 (1984), 121 – 154.
- [132] LETOKHOV, V. *Laser Control of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 2007.
- [133] LIGGES, M. *Untersuchung der schnellen Gitteraufheizung in dünnen (Halb-)Metallfilmen mit Hilfe zeitaufgelöster Elektronenbeugung*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2009.
- [134] LIM, G.-K., CHEN, Z.-L., CLARK, J., GOH, R. G. S., NG, W.-H., TAN, H.-W., FRIEND, R. H., HO, P. K. H., AND CHUA, L.-L. Giant broadband nonlinear optical absorption response in dispersed graphene single sheets. *Nature Photonics* 5 (2011), 554.
- [135] LIN, B., AND ELSAYED-ALI, H. E. Temperature dependent reflection electron diffraction study of In(111) and observation of laser-induced transient surface superheating. *Surface Science* 498, 3 (2002), 275 – 284.
- [136] LIPSON, H., AND SINGER, K. Disorder in a film of gold deposited on silicon: investigation by low-energy electron diffraction. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 7, 1 (1974), 12.
- [137] MANGUM, B. W. Determination of the Indium Freezing-point and Triple-point Temperatures. *Metrologia* 26, 4 (1989), 211.
- [138] MARADUDIN, A. *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*. Solid state physics: Supplement. Academic Press, 1971.
- [139] MARADUDIN, A. A., AND FLINN, P. A. Anharmonic Contributions to the Debye-Waller Factor. *Phys. Rev.* 129 (Mar 1963), 2529–2547.
- [140] MARTENS, A. Untersuchungen über das Kleingefüge des schmiedbaren Eisens, besonders des Stahles. *Stahl und Eisen* 7 (1887), 235–242.

- [141] MARTIENSSEN, W. *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer, Heidelberg New York, 2005.
- [142] MARTIENSSEN, W., AND WARLIMONT, H., Eds. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [143] MCSKIMIN, H. J. Measurement of Elastic Constants at Low Temperatures by Means of Ultrasonic Waves: Data for Silicon and Germanium Single Crystals, and for Fused Silica. *Journal of Applied Physics* *24*, 8 (1953), 988–997.
- [144] MERMIN, D. N., AND ASHCROFT, N. W. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaft. Vlg, 2012.
- [145] MERMIN, N. D. A Short Simple Evaluation of Expressions of the Debye-Waller Form. *Journal of Mathematical Physics* *7* (June 1966), 1038–1038.
- [146] MÖLLENBECK, S. *Ultraschnelle zeitaufgelöste Elektronenbeugung an Adsorbatsystemen auf Siliziumoberflächen: Vibrationsanregung in Monolagen und Dynamik von Phasenübergängen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2011.
- [147] MONÇEAU, P., ONG, N. P., PORTIS, A. M., MEERSCHAUT, A., AND ROUXEL, J. Electric Field Breakdown of Charge-Density-Wave—Induced Anomalies in NbSe₃. *Phys. Rev. Lett.* *37* (Sep 1976), 602–606.
- [148] MORIKAWA, H., HWANG, C. C., AND YEOM, H. W. Controlled electron doping into metallic atomic wires: Si(111)4 × 1-In. *Phys. Rev. B* *81* (Feb 2010), 075401.
- [149] MORRISON, V. R., CHATELAIN, R. P., TIWARI, K. L., HENDAOU, A., BRUHÁCS, A., CHAKER, M., AND SIWICK, B. J. A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO₂ revealed by ultrafast electron diffraction. *Science* *346*, 6208 (2014), 445–448.
- [150] MOULTON, P. F. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃. *J. Opt. Soc. Am. B* *3*, 1 (1985), 125.
- [151] MÜLLER, B., AND ZIELASEK, V. Inelastic Scattering in Reflection High-Energy Electron Diffraction from Si(111). *Phys. Rev. Lett.* *79* (Dec 1997), 4393–4396.
- [152] NAKAHARA, H., HISHIDA, T., AND ICHIMIYA, A. Inelastic electron analysis in reflection high-energy electron diffraction condition. *Applied Surface Science* *212-213* (2003), 157 – 161. 11th International Conference on Solid Films and Surfaces.
- [153] NAKAMURA, J., WATANABE, S., AND AONO, M. Anisotropic electronic structure of the Si(111) – (4 × 1)In surface. *Phys. Rev. B* *63* (Apr 2001), 193307.

- [154] NAKAMURA, N., ANNO, K., AND KONO, S. Structure analysis of the single-domain Si(111)4x1-In surface by μ -probe Auger electron diffraction and μ -probe reflection high energy electron diffraction. *Surface Science* 256 (1991), 129 – 134.
- [155] NOBUYUKI, O., YASUMASA, T., KATSUMICHI, Y., AND GORO, H. Image contrast of dislocations and atomic steps on (111) silicon surface in reflection electron microscopy. *Surface Science* 102, 23 (1981), 424 – 442.
- [156] NOGAMI, J., PARK, S.-I., AND QUATE, C. F. Indium-induced reconstructions of the Si(111) surface studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* 36 (Oct 1987), 6221–6224.
- [157] NOLTING, W. *Grundkurs Theoretische Physik 1: Klassische Mechanik*. Springer, 2005.
- [158] NOLTING, W. *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitaetstheorie, Thermodynamik*. Springer, Berlin, 2005.
- [159] NOLTING, W. *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*. Springer, Berlin, 2005.
- [160] OECD. *Frascati Manual 2002*. OECD Publishing, 2002.
- [161] OKADA, Y., AND TOKUMARU, Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *Journal of Applied Physics* 56, 2 (1984), 314–320.
- [162] PARK, S.-I., NOGAMI, J., AND QUATE, C. F. Metal-induced reconstructions of the silicon(111) surface. *Journal of Microscopy* 152, 3 (1988), 727–734.
- [163] PARK, S. J., YEOM, H. W., AHN, J. R., AND LYU, I.-W. Atomic-Scale Phase Coexistence and Fluctuation at the Quasi-One-Dimensional Metal-Insulator Transition. *Phys. Rev. Lett.* 95 (Sep 2005), 126102.
- [164] PARK, S. J., YEOM, H. W., MIN, S. H., PARK, D. H., AND LYU, I. W. Direct Evidence of the Charge Ordered Phase Transition of Indium Nanowires on Si(111). *Phys. Rev. Lett.* 93 (Sep 2004), 106402.
- [165] PEARLMAN, N., AND KEESOM, P. H. The Atomic Heat of Silicon below 100°K. *Phys. Rev.* 88 (Oct 1952), 398–405.
- [166] PEIERLS, R. *More Surprises in Theoretical Physics*. Princeton University Press, 1991.
- [167] PEIERLS, R. E. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, New York, 1955.

- [168] PENNINGTON, R., MORTENSEN, J., KASAMA, T., BOOTHROYD, C., AND DUNIN-BORKOWSKI, R. Theoretical and experimental factors affecting measurements of semiconductor mean inner potentials. *Journal of Physics: Conference Series* 209, 1 (2010), 012030.
- [169] PÉREZ, R., ORTEGA, J., AND FLORES, F. Surface Soft Phonon and the $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \leftrightarrow 3 \times 3$ Phase Transition in Sn/Ge(111) and Sn/Si(111). *Phys. Rev. Lett.* 86 (May 2001), 4891–4894.
- [170] PHILIPP, H. R., AND TAFT, E. A. Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV. *Phys. Rev.* 120 (Oct 1960), 37–38.
- [171] PORER, M., LEIERSEDER, U., MENARD, J.-M., DACHRAOUI, H., MOUCHLIADIS, L., PERAKIS, I., HEINZMANN, U., DEMSAR, J., ROSSNAGEL, K., AND HUBER, R. Non-thermal separation of electronic and structural order in a persisting charge density wave. *Nature Materials* 13 (2014), 857.
- [172] PRESTON-THOMAS, H. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). *Metrologia* 27, 1 (1990), 3.
- [173] QIAN, B., AND ELSAYED-ALI, H. E. Electron pulse broadening due to space charge effects in a photoelectron gun for electron diffraction and streak camera systems. *Journal of Applied Physics* 91, 1 (2002), 462.
- [174] QIAN, B.-L., AND ELSAYED-ALI, H. E. Comment on Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets [J. Appl. Phys. 92, 1643 (2002)]. *Journal of Applied Physics* 94, 1 (2003), 803–806.
- [175] QIAN, W., SCHEINFELD, M. R., AND SPENCE, J. C. H. Brightness measurements of nanometer sized field-emission electron sources. *Journal of Applied Physics* 73, 11 (1993), 7041–7045.
- [176] RIIKONEN, S., AYUELA, A., AND SÁNCHEZ-PORTAL, D. Metal-insulator transition in the In/Si(111) surface. *Surface Science* 600, 18 (2006), 3821 – 3824.
- [177] ROTENBERG, N., BRISTOW, A. D., PFEIFFER, M., BETZ, M., AND VAN DRIEL, H. M. Nonlinear absorption in Au films: Role of thermal effects. *Phys. Rev. B* 75 (Apr 2007), 155426.
- [178] SCHEINFELD, M. R., QIAN, W., AND SPENCE, J. C. H. Aberrations of emission cathodes: Nanometer diameter field-emission electron sources. *Journal of Applied Physics* 73, 5 (1993), 2057–2068.
- [179] SCHMAHL, W., SWAINSON, I., DOVE, M., AND GRAEME-BARBER, A. Landau free energy and order parameter behaviour of the alpha/beta phase transition in cristobalite. *Zeitschrift fuer Kristallographie* 201, 1-4 (1992), 125–146.

- [180] SCHMIDT, W. G., WIPPERMANN, S., SANNA, S., BABILON, M., VOLLMERS, N. J., AND GERSTMANN, U. In-Si(111)(4x1)/(8x2) nanowires: Electron transport, entropy, and metal-insulator transition. *physica status solidi (b)* 249, 2 (2012), 343–359.
- [181] SCHOENLEIN, R. W., LIN, W. Z., FUJIMOTO, J. G., AND EESLEY, G. L. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals. *Phys. Rev. Lett.* 58 (Apr 1987), 1680–1683.
- [182] SCHOTT TECHNICAL GLASS SOLUTIONS GMBH. BOROFLOAT 33 - Optische Eigenschaften. Tech. rep., SCHOTT AG, Jena, Germany, 2015.
- [183] SCIAINI, G., HARB, M., KRUGLIK, S. G., PAYER, T., HEBEISEN, C. T., MEYER ZU HERINGDORF, F.-J., YAMAGUCHI, M., HORN-VON HOEGEN, M., ERNSTORFER, R., AND MILLER, R. J. D. Electronic acceleration of atomic motions and disordering in bismuth. *Nature* 458 (2009), 56.
- [184] SEAH, M. P., AND DENCH, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis* 1, 1 (1979), 2–11.
- [185] SHEN, X., TIMALSINA, Y. P., LU, T.-M., AND YAMAGUCHI, M. Experimental study of electron-phonon coupling and electron internal thermalization in epitaxially grown ultrathin copper films. *Phys. Rev. B* 91 (Jan 2015), 045129.
- [186] SHEU, Y.-M. *Ultrafast Dynamics of Photoexcited Bismuth Films*. PhD thesis, University of Michigan, 2010.
- [187] SHIM, H., JEON, Y., YEO, J., AND LEE, G. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the surface phase transition: Si(111)4x1-In. *New Journal of Physics* 17, 6 (2015), 063026.
- [188] SHIM, H., YEO, J., LEE, G., AND KIM, H. Comment on “Atomistic Picture of Charge Density Wave Formation at Surfaces”. *Phys. Rev. Lett.* 111 (Oct 2013), 149601.
- [189] SHIM, H., YU, S.-Y., LEE, W., KOO, J.-Y., AND LEE, G. Control of phase transition in quasi-one-dimensional atomic wires by electron doping. *Applied Physics Letters* 94, 23 (2009).
- [190] SIWICK, B. J., DWYER, J. R., JORDAN, R. E., AND MILLER, R. J. D. Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets. *Journal of Applied Physics* 92, 3 (2002), 1643.

- [191] SIWICK, B. J., DWYER, J. R., JORDAN, R. E., AND MILLER, R. J. D. An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron Diffraction. *Science* *302*, 5649 (2003), 1382–1385.
- [192] SIWICK, B. J., DWYER, J. R., JORDAN, R. E., AND MILLER, R. J. D. Response to Comment on Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets [J. Appl. Phys. *94*, 803 (2003)]. *Journal of Applied Physics* *94*, 1 (2003), 807–808.
- [193] SLACK, G. A. Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond. *Journal of Applied Physics* *35*, 12 (1964), 3460–3466.
- [194] SOKOLOWSKI-TINTEN, K., BLOME, C., BLUMS, J., CAVALLERI, A., DIETRICH, C., TARASEVITCH, A., USCHMANN, I., FÖRSTER, E., KAMMLER, M., HORN-VON HOEGEN, M., AND VON DER LINDE, D. Femtosecond X-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit. *Nature* (2003).
- [195] SOLA, E., POLLS, A., AND MAZZANTI, F. Dynamic Susceptibility of the Free Fermi Gas in 2D. *Journal of Low Temperature Physics* *127*, 1-2 (2002), 29–49.
- [196] SÓLYOM, J. *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 3 - Normal, Broken-Symmetry, and Correlated Systems*. Springer, 2011.
- [197] SOMMERFELD, A., AND BETHE, H. Elektronentheorie der Metalle. In *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*, vol. 24/2 of *Handbuch der Physik*. Springer Berlin Heidelberg, 1933, pp. 333–622.
- [198] SPEISER, E., CHANDOLA, S., HINRICHS, K., GENSCHE, M., COBET, C., WIPPERMANN, S., SCHMIDT, W., BECHSTEDT, F., RICHTER, W., FLEISCHER, K., MCGILP, J. F., AND ESSER, N. Metal-insulator transition in Si(111)-(4x1)/(8x2)-In studied by optical spectroscopy. *physica status solidi (b)* *247*, 8 (2010), 2033–2039.
- [199] STAIB, P., TAPPE, W., AND CONTOUR, J. Imaging energy analyzer for RHEED: energy filtered diffraction patterns and in situ electron energy loss spectroscopy. *Journal of Crystal Growth* *201-202* (1999), 45–49.
- [200] STEINWAND, E., LONGCHAMP, J.-N., AND FINK, H.-W. Coherent low-energy electron diffraction on individual nanometer sized objects. *Ultramicroscopy* *111*, 4 (2011), 282 – 284.
- [201] STEKOLNIKOV, A. A., SEINO, K., BECHSTEDT, F., WIPPERMANN, S., SCHMIDT, W. G., CALZOLARI, A., AND NARDELLI, M. B. Hexagon versus Trimer Formation in In Nanowires on Si(111): Energetics and Quantum Conductance. *Phys. Rev. Lett.* *98* (Jan 2007), 026105.

- [202] STEVENS, J. L., WORTHINGTON, M. S., AND TSONG, I. S. T. (4x1) reconstruction of indium deposited on vicinal Si(111) surfaces. *Phys. Rev. B* **47** (Jan 1993), 1453–1459.
- [203] STRAUMANIS, M. E., AND AKA, E. Z. Lattice Parameters, Coefficients of Thermal Expansion, and Atomic Weights of Purest Silicon and Germanium. *Journal of Applied Physics* **23**, 3 (1952), 330–334.
- [204] STREUBÜHR, C. *Elektronenbeugung mit Femtosekunden Zeitauflösung: Analyseverfahren zur Interpretation der Gitteranregung*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2014.
- [205] STREUBÜHR, C., KALUS, A., ZHOU, P., LIGGES, M., HANISCH-BLICHARSKI, A., KAMMLER, M., BOVENSIEPEN, U., HORN-VON HOEGEN, M., AND VON DER LINDE, D. Comparing ultrafast surface and bulk heating using time-resolved electron diffraction. *Applied Physics Letters* **104**, 16 (2014).
- [206] SUN, C.-K., VALLÉE, F., ACIOLI, L., IPPEN, E. P., AND FUJIMOTO, J. G. Femtosecond investigation of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B* **48** (Oct 1993), 12365–12368.
- [207] SUN, Y. J., AGARIO, S., SOUMA, S., SUGAWARA, K., TAGO, Y., SATO, T., AND TAKAHASHI, T. Cooperative structural and Peierls transition of indium chains on Si(111). *Phys. Rev. B* **77** (Mar 2008), 125115.
- [208] SWARTZ, E. T., AND POHL, R. O. Thermal boundary resistance. *Rev. Mod. Phys.* **61** (Jul 1989), 605–668.
- [209] TAKAYANAGI, K., TANISHIRO, Y., TAKAHASHI, S., AND TAKAHASHI, M. Structure analysis of Si(111)-7x7 reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surface Science* **164**, 23 (1985), 367 – 392.
- [210] TANIKAWA, T., MATSUDA, I., KANAGAWA, T., AND HASEGAWA, S. Surface-State Electrical Conductivity at a Metal-Insulator Transition On Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **93** (Jun 2004), 016801.
- [211] TANISHIRO, Y., KANEKO, K., MINODA, H., YAGI, K., SUEYOSHI, T., SATO, T., AND IWATSUKI, M. Dynamic observation of In adsorption on Si(111) surfaces by UHV high-temperature scanning tunneling microscopy. *Surface Science* **357-358** (1996), 407 – 413.
- [212] *priv. comm.* B. HAFKE. Ultraschnelle Elektronenbeugung der initialen strukturellen Dynamik des Si(111)-In(8×2) \leftrightarrow (4×1) Phasenübergangs. Master’s thesis, Universität Duisburg-Essen, 2014.

- [213] *priv. comm.* V. N. TINNEMANN. Manipulation des nanoskaligen Wärmetransports. Master's thesis, Universität Duisburg-Essen, 2014.
- [214] THOMPSON, B. V. Neutron Scattering by an Anharmonic Crystal. *Phys. Rev.* *131* (Aug 1963), 1420–1427.
- [215] TRAVAGLINI, G., MÖRKE, I., AND WACHTER, P. CDW evidence in one-dimensional $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ by means of Raman scattering. *Solid State Communications* *45*, 3 (1983), 289 – 292.
- [216] TSAY, S.-F. Atomic and electronic structure of the (4x1) and (8x2) In/Si(111) surfaces. *Phys. Rev. B* *71* (Jan 2005), 035207.
- [217] UCHIHASHI, T., AND RAMSPERGER, U. Electron conduction through quasi-one-dimensional indium wires on silicon. *Applied Physics Letters* *80*, 22 (2002), 4169–4171.
- [218] UETAKE, T., HIRAHARA, T., UEDA, Y., NAGAMURA, N., HOBARA, R., AND HASEGAWA, S. Anisotropic conductivity of the Si(111) 4×1 -In surface: Transport mechanism determined by the temperature dependence. *Phys. Rev. B* *86* (Jul 2012), 035325.
- [219] VON DER LINDE, D. Pulses with tilted fronts, <http://www.exp.physik.uni-due.de/vonderlinde/usp/tilted>
- [220] VON DER LINDE, D., SOKOLOWSKI-TINTEN, K., AND BIALKOWSKI, J. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. *Applied Surface Science* *109-110* (1997), 1 – 10.
- [221] WALL, S., KRENZER, B., WIPPERMANN, S., SANNA, S., KLASING, F., HANISCH-BLICHARSKI, A., KAMMLER, M., SCHMIDT, W. G., AND HORN-VON HOEGEN, M. Atomistic Picture of Charge Density Wave Formation at Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* *109* (Nov 2012), 186101.
- [222] WALL, S., WEGKAMP, D., FOGLIA, L., APPAVOO, K., NAG, J., HAGLUND JR, R., STÄHLER, J., AND WOLF, M. Ultrafast changes in lattice symmetry probed by coherent phonons. *Nature Communications* *3* (2012), 721.
- [223] WALLER, I. Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen. *Zeitschrift für Physik* *17*, 1 (1923), 398–408.
- [224] WALLER, I. Die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien. *Annalen der Physik* *388*, 10 (1927), 153–183.

- [225] WEIMER, J., AND HO, P.-T. *Light Matter Interaction - Fundamentals and Applications*, vol. 1. Wiley VCH, 2003.
- [226] WIPPERMANN, S., AND SCHMIDT, W. Optical anisotropy of the In/Si(1 1 1)(4x1)/(8x2) nanowire array. *Surface Science* 603, 1 (2009), 247 – 250.
- [227] WIPPERMANN, S., SCHMIDT, W., CALZOLARI, A., NARDELLI, M. B., STEKOLNIKOV, A., SEINO, K., AND BECHSTEDT, F. Quantum conductance of In nanowires on Si(1 1 1) from first principles calculations. *Surface Science* 601, 18 (2007), 4045 – 4047. ECOS-24 Proceedings of the 24th European Conference on Surface Science.
- [228] WIPPERMANN, S., AND SCHMIDT, W. G. Entropy Explains Metal-Insulator Transition of the Si(111)-In Nanowire Array. *Phys. Rev. Lett.* 105 (Sep 2010), 126102.
- [229] WOLFE, G., AND GOODMAN, B. Anharmonic Contributions to the Debye-Waller Factor. *Phys. Rev.* 178 (Feb 1969), 1171–1188.
- [230] XING, G., GUO, H., ZHANG, X., SUM, T. C., AND HUAN, C. H. A. The Physics of ultrafast saturable absorption in graphene. *Opt. Express* 18, 5 (Mar 2010), 4564.
- [231] YEOM, H. W. Comment on “Soft Phonon, Dynamical Fluctuations, and a Reversible Phase Transition: Indium Chains on Silicon”. *Phys. Rev. Lett.* 97 (Oct 2006), 189701.
- [232] YEOM, H. W., HORIKOSHI, K., ZHANG, H. M., ONO, K., AND UHRBERG, R. I. G. Nature of the broken-symmetry phase of the one-dimensional metallic In/Si(111) surface. *Phys. Rev. B* 65 (May 2002), 241307.
- [233] YEOM, H. W., TAKEDA, S., ROTENBERG, E., MATSUDA, I., HORIKOSHI, K., SCHAEFER, J., LEE, C. M., KEVAN, S. D., OHTA, T., NAGAO, T., AND HASEGAWA, S. Instability and Charge Density Wave of Metallic Quantum Chains on a Silicon Surface. *Phys. Rev. Lett.* 82 (Jun 1999), 4898–4901.
- [234] YOSHIMI HORIO, YASUYUKI HASHIMOTO, KATSUYUKI SHIBA, AND AYAHIKO ICHIMIYA. Development of Energy-Filtered Reflection High-Energy Electron Diffraction Apparatus. *Japanese Journal of Applied Physics* 34 (1995), 5869.
- [235] ZEIGER, H. J., VIDAL, J., CHENG, T. K., IPPEN, E. P., DRESSELHAUS, G., AND DRESSELHAUS, M. S. Theory for displacive excitation of coherent phonons. *Phys. Rev. B* 45 (Jan 1992), 768–778.
- [236] ZHANG, Y., EVANS, J. R. G., AND YANG, S. Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. *Journal of Chemical & Engineering Data* 56, 2 (2011), 328–337.

- [237] ZHU, P., CHEN, J., LI, R., CHEN, L., CAO, J., SHENG, Z., AND ZHANG, J. Laser-induced short-range disorder in aluminum revealed by ultrafast electron diffuse scattering. *Applied Physics Letters* 103, 23 (2013).
- [238] ZIJLSTRA, E. S., TATARINOVA, L. L., AND GARCIA, M. E. Laser-induced phonon-phonon interactions in bismuth. *Phys. Rev. B* 74 (Dec 2006), 220301.
- [239] ZIMAN, J. M. *Principles of the Theory of Solids*, second ed. Cambridge University Press, 1972. Cambridge Books Online.
- [240] ZOTOV, A., SARANIN, A., KUBO, O., HARADA, T., KATAYAMA, M., AND OURA, K. Quantitative STM investigation of the phase formation in submonolayer In/Si(111) system. *Applied Surface Science* 159-160 (2000), 237 – 242.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Danken, die zum mutmaßlichen Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Meinen Eltern Walter und Ute Frigge gebührt mein ganz besonderer Dank. Ich konnte mich stets auf ihre kompromisslose Unterstützung (nicht nur in finanzieller Hinsicht) und ihr uneingeschränktes Vertrauen verlassen. Dass ich bei meiner Diplomarbeit auf eine derartige formelle Danksagung bewusst verzichtet habe, mögen sie mir bitte nachträglich verzeihen.

Herrn Horn-von Hoegen möchte ich ebenfalls meinen ganz besonderen Dank aussprechen. Als ich vor mehr als fünf Jahren in seiner Arbeitsgruppe ganz unverhofft auftrat und mich um die Möglichkeit zum Verfassen einer Diplomarbeit bewarb, vertraute er meiner ungeprüften Aussage, dass ich die notwendigen Fähigkeiten für einen Experimentalphysiker, wie etwa „löten, programmieren und mit dem Schraubenschlüssel umgehen“, beherrsche. So konnte ich mich auch und insbesondere während meiner Doktorarbeit stets auf seine volle Unterstützung und Diskussionsbereitschaft verlassen.

Während meiner Promotion durfte ich die Bachelor- und/oder Masterarbeiten von Verena Nicola Tinnemann, Bernd Hafke und Tobias Witte mitbetreuen. Hierbei sind fantastische Ergebnisse entstanden, die bei allen dreien das Resultat einer engagierten Arbeitsweise sind.

Liebe Nicola, ungeachtet der Tatsache, dass im Zuge der gegenwärtig überzogenen und scheinheiligen Genderdebatte, die ihre perverse Überspitzung im öffentlichen Dienst findet, und manche stets paranoid und kleingeistig nach Unstimmigkeiten in unserer professionell geprägten Beziehung gesucht haben, habe ich die engagierte Zusammenarbeit mit dir stets genossen. Die Ergebnisse deiner Arbeiten über den Wärmetransport aus ultradünnen Bismuthfilmen ins Siliziumsubstrat sind im wahrsten Sinne des Wortes fantastisch! Ohne weitere Erwähnung der Einzelheiten bleibt natürlich auch dein spezieller Auftritt im „Mc Loughlins“ in der Düsseldorfer Altstadt unvergessen.

Bernd hat während seiner Masterarbeit erste fundamentale Studien zur optischen Anregung des In-Phasenübergangs durchgeführt. Ebenso wie bei Nicola, konnte ich mich neben deinem extrem hohen Engagement auch stets auf einige deiner wesentlichen, individuellen Charakterzüge verlassen. Dazu zählt Integrität, Kritikfähigkeit in beide Richtungen, Kompetenz, Hilfsbereitschaft, Starrsinn (!) sowie dein Humor. Dass du nun ebenfalls am tr-RHEED promovierst, kann für alle nur ein Gewinn sein.

Gleiches gilt natürlich auch für Tobias, der sich insbesondere durch seine Verlässlichkeit den inoffiziellen Beinamen „the Backoffice“ verdient hat.

Kurz nach Beginn meiner Promotion hat sich Herr Boris Krenzer nach dreijähriger Elternzeit dazu entschieden, seine langjährigen Erfahrungen und Kompetenzen der Arbeitsgruppe wieder zur Verfügung zu stellen. Für mich kann ich dies nachträglich nur als Gewinn betrachten, nicht nur auf freundschaftlicher, sondern gleichermaßen auf profes-

sioneller Ebene. Nach einigen Jahren mit stark eingeschränkten Wartungsbemühungen haben wir nahezu den gesamten Aufbau des zeitaufgelösten RHEED einmal auseinandergerupft und in Absprache mit Herrn Horn-von Hoegen in mühevoller Arbeit wieder zusammengefügt. Durch die Zusammenarbeit und wissenschaftlichen Diskussionen durfte ich insbesondere von deiner langjährigen Erfahrung lernen und profitieren.

Für das Korrekturlesen und orthografische sowie inhaltliche Anmerkungen bedanke ich mich vor allem bei Julia Schmitz, Bernd Hafke, Boris Krenzer, Manuel Ligges und Walter Frigge.

Zuletzt danke ich der AG für ein angenehmes Arbeitsklima. Hierbei sei insbesondere die technische und organisatorische Unterstützung durch Angela Poddig, Heinz Wolf und Lukas Kujawinski erwähnt.